



TITLE:

超音波噴霧法による薄膜形成と有機薄膜太陽電池への応用に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

池之上, 卓己

CITATION:

池之上, 卓己. 超音波噴霧法による薄膜形成と有機薄膜太陽電池への応用に関する研究. 京都大学, 2012, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2012-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k16860>

RIGHT:

超音波噴霧法による薄膜形成と
有機薄膜太陽電池への応用に関する研究

池之上 卓己

超音波噴霧法による薄膜形成と
有機薄膜太陽電池への応用に関する研究

池之上 卓己

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	光エネルギーと太陽光発電	2
1.3	太陽電池研究の歴史と発展	3
1.4	有機太陽電池	5
1.4.1	色素増感太陽電池	5
1.4.2	有機薄膜太陽電池	6
1.5	本論文の目的と意義	9
1.6	本学位論文の構成	9
	参考文献	11
第 2 章	薄膜形成技術としての超音波噴霧法	15
2.1	はじめに	15
2.2	溶液プロセス	15
2.2.1	溶液プロセスの特長	15
2.3	ミスト法とミストの発生技術	17
2.3.1	加圧式	17
2.3.2	回転ディスク式	19
2.3.3	超音波式	19
2.3.4	オリフィス振動式	19
2.3.5	静電式	20
2.3.6	薄膜形成に適したミストの発生技術	20
2.4	超音波噴霧	23
2.4.1	超音波噴霧の物理	23
2.4.2	キャビテーションの発生	24
2.4.3	超音波噴霧の現象	24
2.5	超音波噴霧法	25
2.5.1	ファインチャネル方式	25
2.5.2	ホットウォール方式	25
2.5.3	リニアソース方式	26
2.6	まとめ	27
	参考文献	28
第 3 章	超音波噴霧法による透明導電性酸化物薄膜の作製	31
3.1	はじめに	31
3.2	酸化亜鉛薄膜の作製	32
3.2.1	透明導電性薄膜としての ZnO	32

3.2.2	実験条件	32
3.2.3	ZnO 薄膜の成膜速度	33
3.2.4	ZnO 薄膜の電気抵抗率	34
3.2.5	ZnO 薄膜の光学特性	35
3.2.6	ZnO 薄膜の結晶構造	36
3.2.7	ZnO 薄膜の表面観察	36
3.2.8	ZnO 薄膜の形成メカニズム	38
3.2.9	Ga ドーピングの効果	38
3.3	酸化インジウム錫薄膜の作製	40
3.3.1	実験条件	40
3.3.2	ITO 薄膜の成膜速度	40
3.3.3	ITO 薄膜の電気抵抗率	41
3.3.4	ITO 薄膜の光学特性	42
3.3.5	ITO 薄膜の形成メカニズム	43
3.3.6	ITO 薄膜の結晶構造	44
3.3.7	ITO 薄膜の表面観察	46
3.4	原料溶液への添加剤の効果	46
3.5	まとめ	48
	参考文献	51
第 4 章	超音波噴霧法による有機半導体薄膜の作製	53
4.1	はじめに	53
4.2	水分散系透明導電性高分子の薄膜形成	53
4.2.1	水分散系透明導電性高分子 PEDOT:PSS	53
4.2.2	成膜条件	54
4.2.3	PEDOT:PSS 薄膜の成膜速度	55
4.2.4	PEDOT:PSS 薄膜の電気伝導性	56
4.2.5	PEDOT:PSS 薄膜の光学特性	57
4.2.6	PEDOT:PSS 薄膜の表面構造	57
4.2.7	メタルマスクによるパターニング	58
4.3	まとめ	58
	参考文献	59
第 5 章	有機薄膜太陽電池ならびに各種デバイスへの応用	61
5.1	はじめに	61
5.2	超音波噴霧法による有機薄膜太陽電池の作製	61
5.2.1	作製条件	62
5.2.2	有機薄膜太陽電池の評価方法	62
5.2.3	透明導電性薄膜の差異	62
5.2.4	PEDOT:PSS 層の差異	63
5.2.5	P3HT:PCBM 層の差異	64
5.3	紫外線検出器への応用	66
5.3.1	構造と作製方法	66
5.3.2	紫外線検出器の特性	69
5.4	まとめ	71
	参考文献	71
第 6 章	結論	73

6.1	はじめに	73
6.2	本研究で得られた知見	73
6.3	今後の期待	74
謝辞		75
業績一覧		79

第1章

序論

1.1 はじめに

2011年3月11日、日本列島を未曾有の大災害が襲った。マグニチュード9.0を記録した大地震と、それに伴う津波によって、死者・行方不明者は1万9千人を超えた。^{1.1)} この津波に端を発して、福島第一原子力発電所では非常用電源を含む全ての電源を喪失し、原子炉へ冷却水を送れなくなり、大きな原子力事故へと繋がった。震災前から定期検査により停止していた原子力発電所に加え、震災の直接の影響により停止した10基、原子力発電への不安の広がりから政府要請に基づいて停止した2基、さらには、震災後に当初の予定に従って定期検査入りした発電所等を加えて、ほとんどの原子力発電所は停止しており、現時点^{*1}で稼働中の原子力発電所は全国の54基(4,896万kW)のうち、5基(505.8万kW)となっている。^{1.2)} これら稼働中の原子力発電所も、2012年4月までには定期検査入りする予定で、このままであれば原子力発電による発電量が0になることとなる。震災以前には、図1.1に示すように火力6割、原子力3割、水力や新エネルギー1割で電力を賄っていたものの、震災後におよそ3割以下へと減少した原子力発電による電力は、節電意識の浸透によるものと考えられる3~8%程度の電力消費量の減少と、1.5~2倍増の火力発電によって賄われている。^{1.3)}

我が国のエネルギー自給率は4%とされ、長期間再利用可能な原子力発電の原料であるウランを準国産エネルギーとみなしても18%であり、従来からその低さが問題となっていた。今やその原子力発電でさえも実質的に頼れない状況となっており、最終的に依存せざるを得ない火力発電では、1) エネルギー生成のコストが高く、現状でも2割程度の利用料の増加^{*2}が見込まれている、2) 発電時に二酸化炭素(CO₂)などの温室効果ガスを大量に発生する、3) 化石燃料の価格や供給は不安定であり、必ずしも今後安定的に供給されるとは言い難い、といった様々な問題を抱えている。2009年9月に当時の鳩山由紀夫首相が国連で「2020年までに1990年比で25%のCO₂排出量削減を目指す」と発言したことに関しては、もはや絵に描いた餅と言わざるを得ない状況になっている。

このように、我が国は危機的なエネルギー問題を抱えているといっても過言ではない状況であり、いかにして将来のエネルギー供給の計画を立てるかということは最重要課題の一つといえる。当然、化石燃料に依存せずCO₂などの温室効果ガスを発電時に発生しない、安定的にエネルギー供給できる発電方法が望まれるのはいうまでもないことである。

^{*1} 2012年1月20日現在

^{*2} 経済産業省によれば、原子力発電の発電分をすべて火力発電で代替した場合、燃料費の増加が年間3兆円と試算されている。

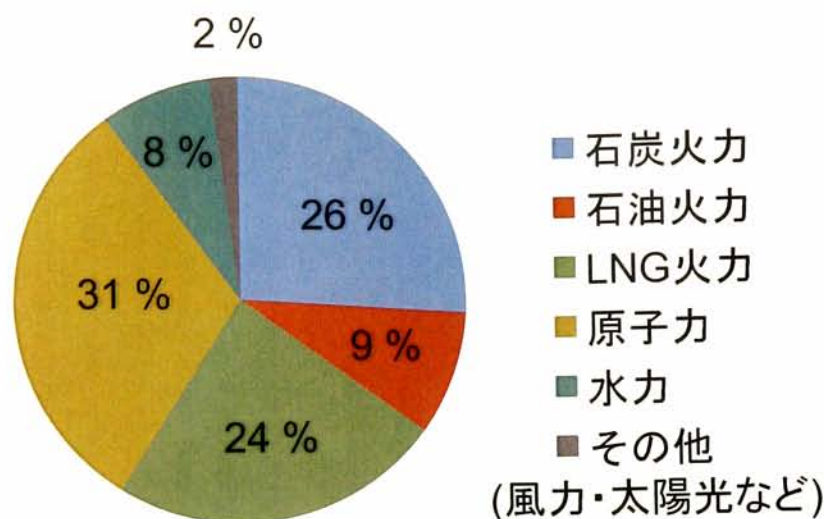


図 1.1 震災以前の電源別の発電量割合

1.2 光エネルギーと太陽光発電

前述のように、化石燃料が自国でほぼ採掘できない我が国のエネルギー問題の解決には、自然エネルギーしかないというのが一般的な見解であるといえる。現在、我が国で最も利用されている自然エネルギーは水力発電であるが、四季の変化により水量が不安定であり、狭い国土による河川の傾斜や設置場所の確保などに問題を抱えており、これ以上の発電所の設置には限界があると考えられ、エネルギー問題を解決するほどの発電量を見込むことは到底できない状況である。水力発電と同様に、石油による火力発電並みのコストでできる風力発電も期待される新エネルギーではあるが、安定した電力を供給できる設置場所が限られているほか、発電時の騒音や発電量の予測が難しいことなどの問題点があり、エネルギー問題の救世主とはなり難い。

そこで、エネルギー問題を解決しうる電力源として期待されているのが、太陽光による光エネルギーを利用した光電変換技術である。この光エネルギーにも、他の自然エネルギー同様にエネルギー供給が天候に左右される部分はあるものの、半永久的に利用できる自然エネルギーであり、発電所の規模で性能が制限されないためわずかな土地でも有効活用することができるといった特長を有する。世界と比較して日照時間の少ないとされる日本においても、図 1.2 に示すように、日本各地の年間日照時間は概ね 1,500～2,000 時間であり、発電できる時間を 1,000 時間と見積もっても、効率 10% の太陽電池が 10,000 km² (日本国土のおよそ 2.6%) あれば、日本の総発電量 (およそ 1 PWh:1 兆 kWh) を賄うことができると試算される。このように太陽電池には十分な実現可能性があり、砂漠地帯など日照時間が長く太陽光発電に有効活用できる地域があることを含めて地球規模で考えると、そのポテンシャルと実現への期待は大きなものがある。

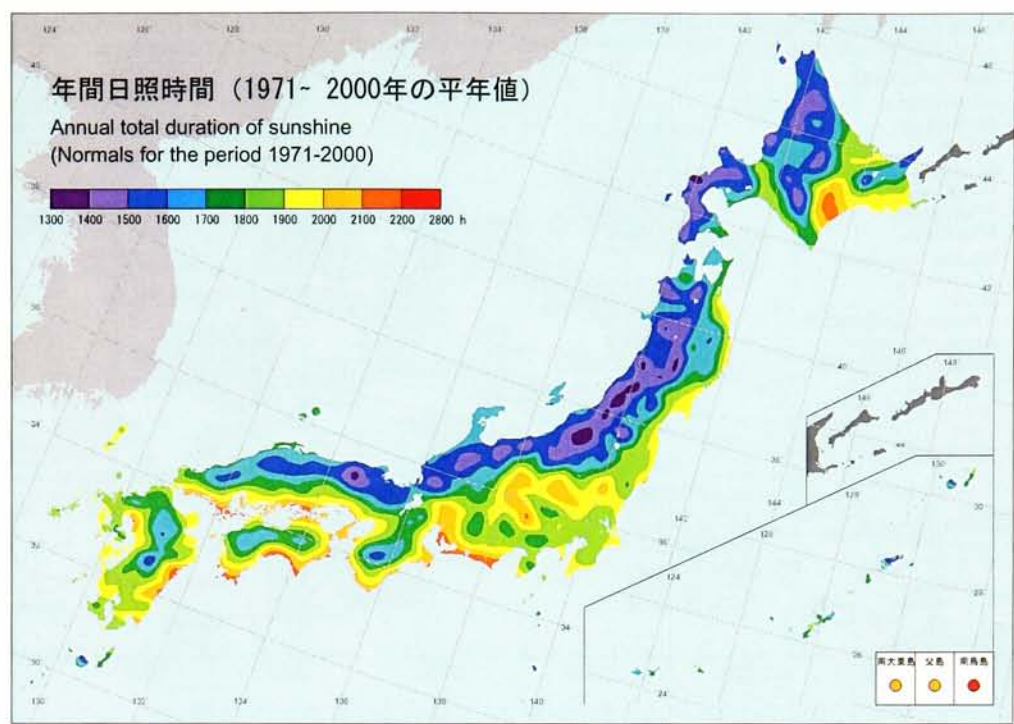


図 1.2 日本各地の年間日照時間

1.3 太陽電池研究の歴史と発展

太陽電池の基本原理そのものは、1839 年フランスの物理学者 Becquerel により最初に発見された^{1.4,1.5)} その後 1 世紀以上を経た 1954 年、ベル研究所で開発された結晶シリコン太陽電池^{1.6,1.7)} を皮切りに電力機器としての太陽電池研究の歴史が始まる。当初は、通信用や宇宙用など特殊用途に用いられていたが、1974 年の石油ショック以降電源としての本格的な開発が始められた。図 1.3 に示すように、研究が進められるにつれて変換効率の向上と太陽電池の多様化も進み、結晶シリコン系では 25% 前後の効率のデバイスが実現され、InGaAs^{1.8,1.9)} や CIS・CIGS 系 (Cu(In,Ga)Se₂, Cu(In,Ga)(Se,S)₂, CuInS₂ など)^{1.10-1.12)} Cu₂ZnSnS₄^{1.13,1.14)} など様々な化合物を利用した太陽電池の報告も多い。さらには、複数の pn 接合を有し、幅広い太陽光スペクトルを電力に変換できる多接合系のセルでは 40% を超えるセルの報告も見られる。^{1.15,1.16)}

このように、大きな可能性を秘めた太陽光発電であるが、現状で普及の妨げとなっているのは発電コストである。現在実用化されている太陽電池は、シリコンや化合物半導体を中心とした材料で作製されており、その生産コストは 1kWh あたり 50 円程度である。一方で、我々は普段電力会社から 1 kWh あたり約 20 円で購入して利用しており、そのコストが高すぎるのが問題の 1 つである。他の発電方法による発電コストは、原子力発電が 1 kWh あたり 5.3 円、火力発電が 5.7~10.7 円、水力発電および風力発電が約 12 円であり、現実的には 1 kWh あたり 10 円程度以下になることが実用化には望まれる。また、現状のシリ

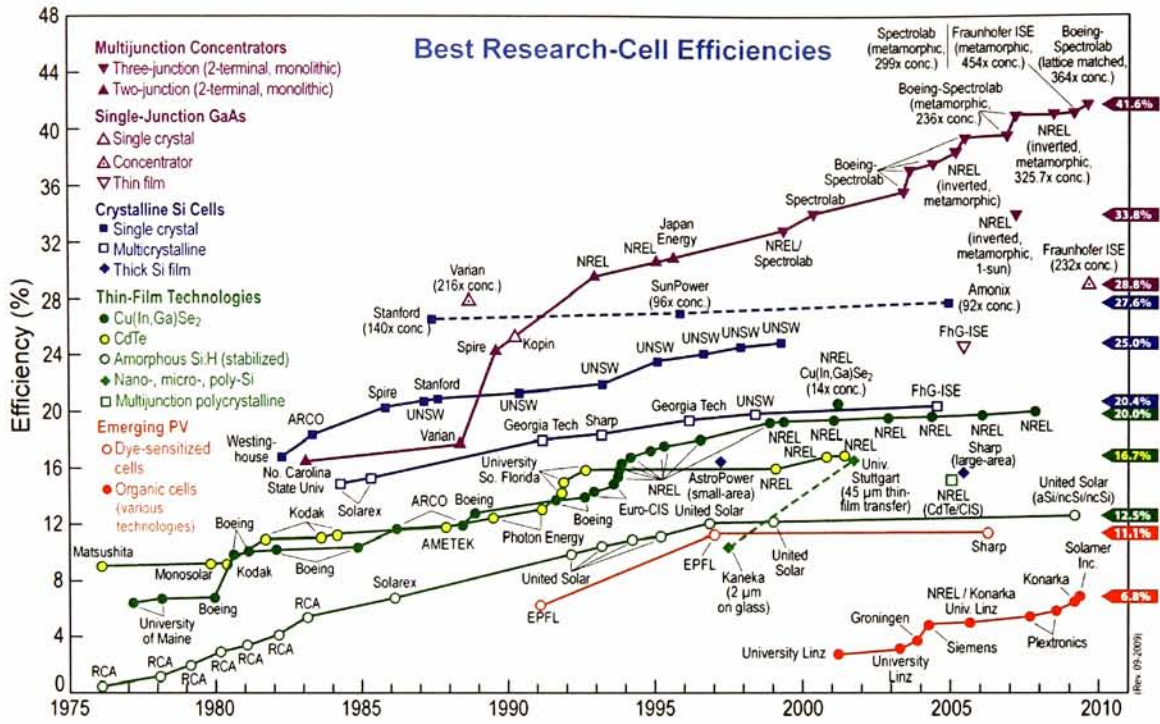


図 1.3 太陽電池研究の歴史と各種太陽電池の最高効率の推移

コンや化合物半導体などの無機材料で構成される太陽電池は、屋根上への設置の際にその重さが問題となることもある。

太陽電池によるエネルギー生産コストを削減しようと考えた場合、その手法は、1) 現状の太陽電池を生産コストはそのままに効率を向上させる、2) 太陽電池を構成する原料に低コストの原料を用いる、3) 太陽電池の製造法に低コストの手法を用いる、のいずれかまたはこれらを組み合わせることが必要である。現在実用化されている太陽電池ではエネルギー変換効率の向上は見られるものの、多くは理論限界に近付いておりこれ以上の効率向上を見込むことは難しい。また、より一層生産コストを下げることも難しい状況にある。

そこで、近年注目が集まっているのが有機材料を用いた太陽電池である。有機材料は、その主原料に炭素や水素、酸素などの地球上に豊富に存在する元素を用いるため安価であること、その組み合わせから材料探索の可能性が無限大であること、真空プロセスを使わない安価な製造手法で薄膜化が可能であることから、今までの太陽電池と比べ飛躍的に生産コストを下げられる可能性がある。図 1.3 中で橙色で示されている有機系の太陽電池は、その研究の歴史は短いものの結晶シリコンや他の化合物による太陽電池と同様に効率の向上を見せており、これらの太陽電池と同等の効率まで性能が向上すれば、その生産コストの低さ故に、これらの太陽電池の代替となりうると考えられる。他にも、軽量であることや、フレキシブルな太陽電池が作製できることなどの特長も有している。次節では、これら有機系の太陽電池について述べる。

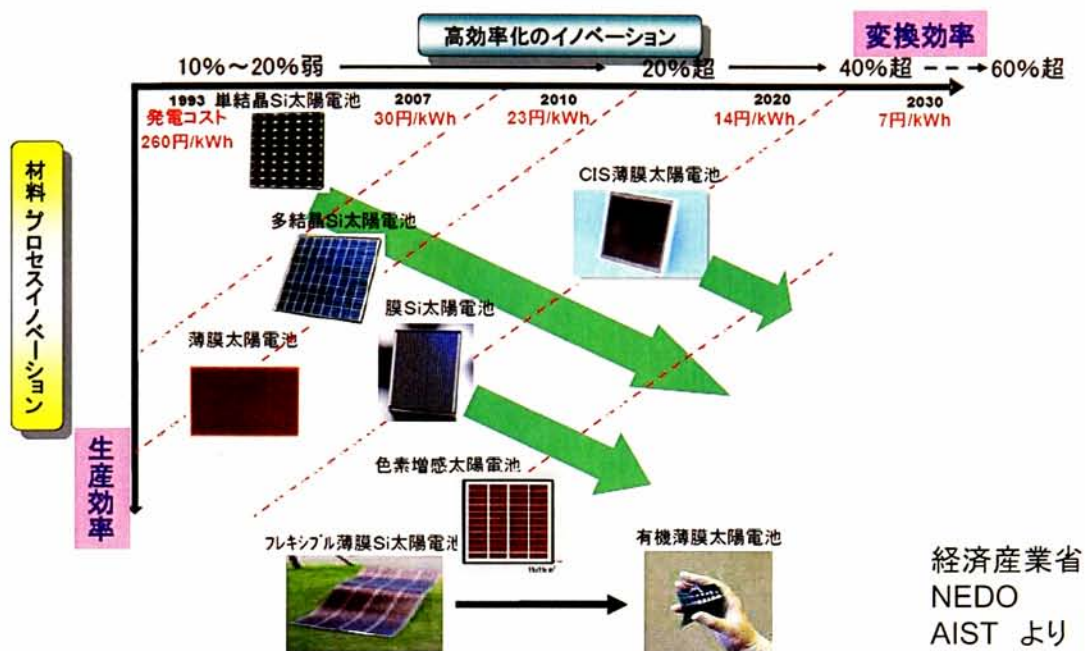


図 1.4 さまざまな太陽電池の変換効率と生産コストの変遷

1.4 有機太陽電池

有機材料を用いた太陽電池は、色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池とに大別される。色素増感太陽電池は有機薄膜太陽電池に比べ現在のところエネルギー変換効率が高いが、溶液を必要とすることなどから連続・大量生産は難しい側面がある。一方、有機薄膜太陽電池は現状ではエネルギー変換効率が高いものの、新規材料の探索によってその効率は年々上昇しており、連続・大量生産も可能である。本研究ではこの有機薄膜太陽電池に注目したが、それぞれの太陽電池の開発の歴史と特徴について述べる。

1.4.1 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池の研究は、1887年 Moser らが光励起された色素から半導体への電荷移動現象を報告した^{1.17)}ことに端を発する。その後、1976年坪村らが多孔性酸化亜鉛電極による色素増感太陽電池（変換効率 2.5%）を発表し、^{1.18)}1991年には Grätzel らが、酸化チタン (TiO_2) 粉末を電極に用いて変換効率 7.12% のセルを報告した。^{1.19)}この発見が現在の構造の主流となっており、色素増感太陽電池は Grätzel Cell と呼ばれる。この色素増感太陽電池は、単層の色素分子で覆われたナノ結晶多孔質半導体酸化膜（ほとんどが TiO_2 ）、レドックス対 (I_3^-/I^-) を含む電解質、および電極で主に構成される。その動作原理は、まず色素が光エネルギーを吸収して励起され、素早く TiO_2 の伝導体に電子を注入する。その後、電子は対電極へと回路を通じて動く一方で、色素に残ったホール (h^+) が電解質中のヨウ素イオン (I^-) を酸化し、この酸化されたヨウ素イオン (I_3^-) が対極で再び電子を受けて還元され、両電極間をサイクルすることで電池として動くものである（図 1.5）。電解質の酸化還元反応を伴うことから、植物の光合成に例えられ

たりもする。

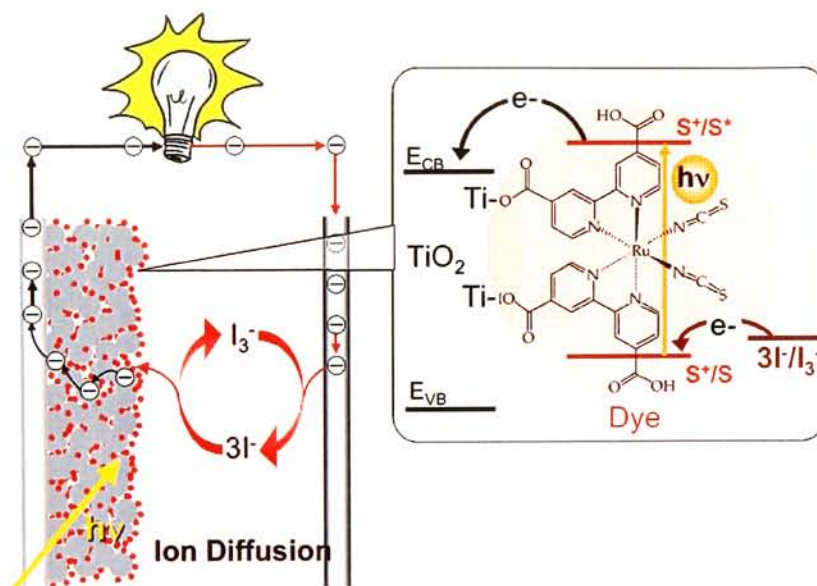


図 1.5 色素増感太陽電池の構造と原理

近年では変換効率が 10% を超えるセルも報告され、^{1.20-1.28)} 有機薄膜太陽電池よりも変換効率が高い。しかしながら、現在の色素増感太陽電池は電解質に液体を用いることから気密シーリングの必要があり、液漏れの不安などが問題視されるだけでなく、Roll-to-Roll などの高速・連続製造技術を大量生産に導入する際に、大きな障害となるため、固体電解質などによる液体を用いないデバイスへが望まれ研究が行われている。^{1.29-1.31)} また、対電極に用いられているプラチナ (Pt) は、非常に高価であるだけでなくヨウ化物溶液中で腐食する可能性があるため、^{1.32)} 高性能で廉価な対電極用材料が必要とされ、カーボンブラックなどの炭素系材料を用いたものが報告されている。^{1.33, 1.34)} 他にも、変換効率の高い色素増感太陽電池にはルテニウム (Ru) 錯体系の色素を用いているため、レアメタルである Ru のコストや供給の問題も指摘されているなどの問題がある。

1.4.2 有機薄膜太陽電池

1986 年、Tang により有機薄膜太陽電池のプロトタイプが報告された。^{1.35)} 有機材料では一つの半導体材料で p 型と n 型として同時に利用することは困難であるため、電子供与体 (有機 p 型半導体) として銅フタロシアニン (CuPc) が、電子受容体 (有機 n 型半導体) としてペリレンジイミド誘導体である PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole) が用いられた。初めて、有機材料の pn ヘテロ接合素子 (図 1.6 (b)) が構築されたのである。このときの光電エネルギー変換効率は、それまでの有機層 1 層のみを用いたショットキー接合型 (図 1.6 (a)) の有機薄膜太陽電池 ^{1.36)} から大幅に上昇して約 1% となり、最初のブレイクスルーとなった。この年は後述するフラーレン (C₆₀) が発見された ^{1.37)} 翌年であり、フラーレンは単離されておらず利用できなかった。なお、Tang らがその後、有機 EL(Electro-Luminescence) 素子の研究開発に注力したこともあり、^{1.38)} この構造の素子の高効率化研究はすぐには進展しなかった。

1991 年, 平本らは, p 層と n 層の間に電子供与体と電子受容体を共蒸着して作製した i 層をもつ p-i-n 型素子を報告した.^{1.39)} 変換効率は 1% 弱であったものの, i 層において電子供与体と電子受容体が混合するバルクヘテロ接合 (図 1.6 (c)) が形成されており, 有機薄膜太陽電池においてバルクヘテロ接合の有用性を示す嚆矢となった。

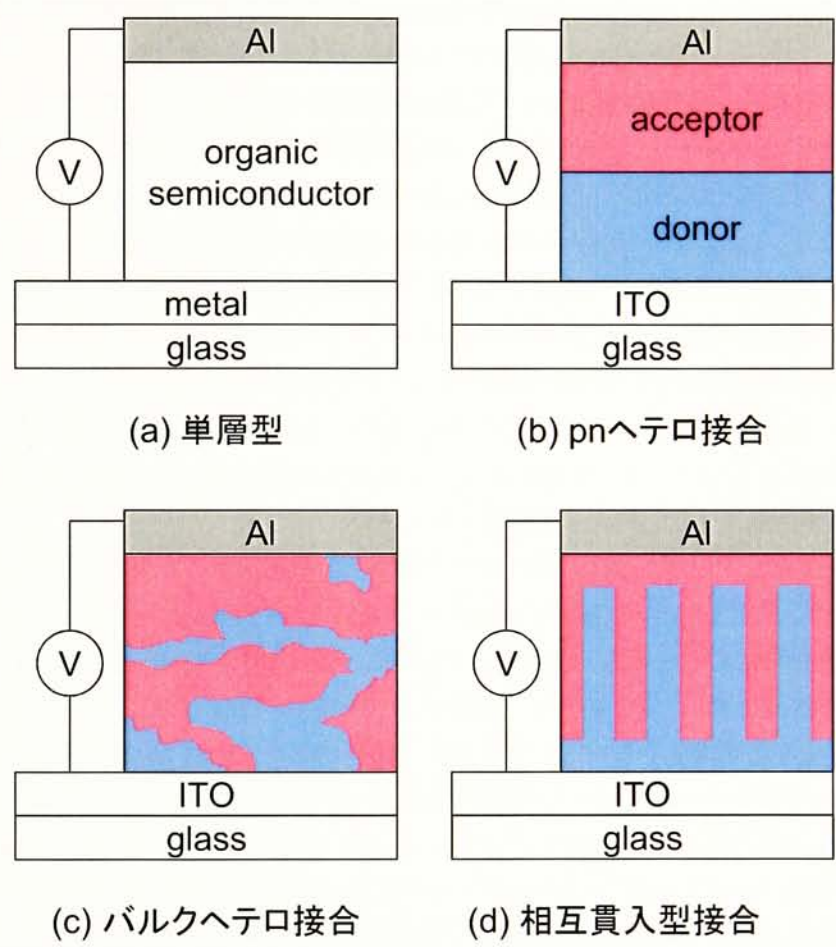


図 1.6 有機薄膜太陽電池の構造

フラーレンの合成と単離^{1.40)}が可能となった翌 1992 年, Sariciftci らは電子供与体の導電性ポリマーである MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) からフラーレンへの 60 ns 以下の超高速電荷分離を明らかにして, フラーレンが優れた電子受容体であることを示した.^{1.41)} また, 吉野らも独立に π 共役系ポリマーとフラーレンの混合膜の光ダイナミクスを検討した.^{1.43)} これらが第 2 のブレイクスルーである. 導電性高分子からフラーレン誘導体への電荷分離の速度は, 測定装置の進歩を経た 2001 年に 45 fs 程度であったことが明らかにされている.^{1.44)} 残された正電荷については, ポーラロンとして高分子鎖に広く非局在化することにより安定化され長寿命化しているが, 分子間の電荷輸送はホッピングメカニズムによるものと考えられている。

1995 年に Halls らは, 電子受容体の高分子 (n 型半導体) と電子供与体の高分子 (p 型半導体) のブレンドにより生じたミクロ相分離構造においても, 効率的な電荷分離が起こることを示した. 具体的には PPV(poly(phenylenevinylene)) のビニル位をシアノ基で置換した CN-PPV と 2-methoxy-5-(2-

ethylhexyloxy) 置換した MEH-PPV の混合溶液から直接成膜することによって、それぞれ単独で用いた場合に比べ 100 倍および 20 倍の変換効率を示した。^{1.45)} これは無機半導体では考えられないことであり、有機系における分子レベルでの接合の重要性を示唆するものである。この系に置換ポリチオフェン層を付加することで、1.9% の変換効率が報告されている。^{1.46)}

第3のブレイクスルーとなったのが、1995年 Heeger らの報告による溶解性フラーレン誘導体の登場と、導電性高分子とフラーレン誘導体を混ぜ合わせた電荷分離層を形成するバルクヘテロ接合の利用である。^{1.47)} それまでフラーレンは有機溶媒に対する溶解度が悪く、電子供与体であるポリマーに対して高濃度で溶かすことができなかった。ところが、Hummelen らが開発した PCBM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester)^{1.48)} をフラーレンの代わりに用いると、MEH-PPV:PCBM=20%:80% のブレンド溶液の調製が可能となり、これにより電子供与体と電子受容体の比を最適化することができるようになった。また、電子供与体と電子受容体を混合したバルクヘテロ接合層を利用することにより、ヘテロ接合層に比べ広い電荷分離界面の面積をとること、および、数十 nm レベルで相分離した混合層となることで励起子を効率よく電荷分離界面に到達させることが可能となった。このようにして変換効率 1.5% の有機薄膜太陽電池が実現された。2001年、MEH-PPV を MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) に替え、用いる溶媒によって異なる有機薄膜モルフォロジを最適化することによって、エネルギー変換効率 2.5% の素子が作製された。^{1.44)}

さらに、電子供与体として PPV の代わりにポリチオフェンを利用する有機薄膜太陽電池が提案される。2002年、Brabec らは P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) と PCBM を組み合わせて、エネルギー変換効率 2.8% を達成したことを報告した。^{1.49)} これ以後、各国で P3HT:PCBM を用いた有機薄膜太陽電池の研究開発競争が激化する。素子を作製した後のポストトリートメントによりエネルギー変換効率が大きく変わるので、種々のポストトリートメント効果が報告された。2003年、Sariciftci らは熱アニールまたは外部電圧の印加でポリマーの結晶化が促進されることを報告し、3.5% のエネルギー変換効率を得た。^{1.50)} 2005年、Yang らは 110 °C、10 分間のアニールにより 4.5% のエネルギー変換効率を達成した。^{1.51)} また、Carroll らは 155 °C、5 分間のアニールのアニール条件が最適であるとし、変換効率 4.9% の素子を報告した。^{1.52)} Bradley らは、2006年ポリチオフェンのレジオ選択性が薄膜モルフォロジと光電変換特性に与える影響を精査し、エネルギー変換効率 4.4% の素子を報告した。^{1.53)} このように、4% 台から 5% 弱のエネルギー変換効率を有する素子の報告が相次いでなされたことにより、P3HT:PCBM の組み合わせは、有機薄膜太陽電池における標準材料となった。具体的には後述するが、本研究においてもこの材料系を対象とし、さらなる効率改善や生産性の向上を生産手法の面から試みていく。

この P3HT:PCBM 標準素子の確立以後、新規材料の開発によりさらに変換効率が向上した。π 共役系高分子に電子不足部位を組み込み、分子内の電荷移動吸収に基づく長波長光吸収が可能な電子供与体が開発された。^{1.54-1.56)} また、フラーレンの共役系をさらに縮小し、電子受容体として 56π 電子共役系をもつフラーレンビスインデン付加体が開発された。^{1.57-1.60)} フラーレンビスインデン付加体は、高い LUMO(最低空軌道) 準位をもち、高い開放電圧を与える傾向がある。また、素子構造に関する研究も進展し、太陽電池を直列につないだタンデム構造、^{1.61)} 裏面電極で反射してくる光を活性層でより効率よく吸収するための光学スペーサー ^{1.62)} などが開発された。

このように、有機薄膜太陽電池における材料探索は目覚ましい進展を遂げている。エネルギー変換効率 10% の有機薄膜太陽電池も視野に入ってきたものと考えてよい。しかしながら、報告されているデバイスの多くはスピンコート法で作製されている。スピンコート法は簡易に比較的平坦な膜が得られることから、

新規材料の可能性を探るのには適した成膜手法ではある。ところが、回転によって原料溶液の大部分は飛沫してしまい、原料の利用効率が非常に悪いことに加えて、同種の溶媒に溶ける材料は、その成膜方法の特性上、積層構造を構成することができない。また、スピコート法は実用化の際の大面积基板への応用や連続生産への適用が難しく、産業向きの手法とはいえない。これらスピコート法の問題点を解決するために提案されたインクジェット法にも、積層構造への課題があるだけでなく、インクの物性への制約から材料選択の幅を狭めており、有機材料の特性を最大限に活かさない可能性がある。

エネルギー変換効率が 10% を超える材料が開発されてきた際に、成膜手法は実用化に向けてのキーテクノロジーとなる。有機材料の特長である溶液を利用したプロセスで、真空装置などの大規模な設備を必要としないのは当然のことで、それに加え、材料の利用効率が高く、高品質な成膜が可能で、材料の選択にできる限り制約がなく、大面积基板や連続生産に容易に応用が可能な手法が望まれる。

また、現在の有機薄膜太陽電池は、有機層以外の透明電極や金属電極などの層を、真空プロセスで作製することが多い。これらの層も溶液プロセス、かつ、可能であれば同一のプロセスで作製できれば、実用化に向けて大きなメリットとなる。

1.5 本論文の目的と意義

これまでに述べてきたように、有機薄膜太陽電池への期待は高く、現在までに、優れた光電変換効率を有する有機半導体の開発と素子構造の研究が進み、新たな受光層となる有機半導体の研究も活発に行われている。本研究では、有機薄膜太陽電池の標準材料で最も広く研究されている材料系の一つである P3HT:PCBM を受光層とする有機薄膜太陽電池に注目し、透明電極を含む全ての層を非真空単一プロセスのみで高性能、高生産性、低コストに作製する可能性を模索する。また、成膜手法として、従来の成膜手法の問題点を解決しつつ、有機薄膜太陽電池を含む有機材料を用いたデバイス応用に多くの特長を有し、高い潜在的可能性をもつ超音波噴霧法を取り上げる。具体的には、デバイス応用に足る透明導電性酸化物や有機半導体の薄膜を超音波噴霧法で作製し、得られた薄膜の評価を行う。加えて、超音波噴霧法による成膜プロセスを、無機半導体(酸化物半導体)と有機半導体のそれぞれで明らかにし、幅広い材料に適用するための知見を得ることを目的とする。さらに、有機薄膜太陽電池にこれらの薄膜形成技術とその知見を応用し、高性能なデバイスを実現することが目的である。

1.6 本学位論文の構成

本論文の構成は、以下の通りである。

第 1 章 序論

本章である。本研究の背景、および電力需給の問題と有機薄膜太陽電池の可能性について述べた。

第 2 章 薄膜形成技術としての超音波噴霧法

種々の溶液を原料とする成膜手法とその特徴について説明し、本研究で用いた超音波噴霧法の特長とその要素技術について述べる。

第3章 透明導電性酸化物薄膜の作製と評価

透明導電性酸化物として、主に用いられている酸化インジウム錫と、レアメタルを使用しないことからその代替として期待される酸化亜鉛について、その薄膜を超音波噴霧法で作製し、デバイス応用を見通して行った薄膜の特性評価の結果について述べる。また、超音波噴霧法による薄膜の成長プロセスについても議論する。

第4章 有機半導体薄膜の作製と評価

超音波噴霧法による有機半導体薄膜の作製可能性と、その薄膜特性の評価結果について記す。有機半導体の成長プロセスについて検討した後、酸化物半導体と有機半導体との成長プロセスの相違点について述べる。

第5章 有機薄膜太陽電池への応用

超音波噴霧法により作製した透明導電性酸化物ならびに有機半導体を用いて、有機薄膜太陽電池を作製し、その特性について述べる。また、超音波噴霧法により得られる効果や期待されることについても議論し、派生効果として紫外線検出器への応用についても述べる。

第6章 結論

本論文を総括し、本研究で得られた知見について述べる。また、今後の展望について説明する。

参考文献

1. 1) 平成 23 年 (2011 年) 東北地方太平洋沖地震の被害状況と警察措置
(<http://www.npa.go.jp/archive/keibi/biki/higaijokyo.pdf>), 検察庁, 平成 24 年 1 月 20 日.
1. 2) 原子力発電所の運転情報 (<http://www.fepc.or.jp/library/data/operation/plant/index.html>),
電気事業連合会, 平成 24 年 1 月 20 日.
1. 3) 発電速報 (<http://www.fepc.or.jp/library/data/hatsujuden/index.html>),
電気事業連合会, 平成 24 年 1 月 20 日.
1. 4) E. Becquerel: *Comptes Rendus* **9** (1839) 561.
1. 5) R. Williams: *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1505.
1. 6) J. Perlin: *National Renewable Energy Laboratory Report* (2004) BR-520-33947.
1. 7) M. B. Prince: *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 534.
1. 8) J. M. Zahler, K. Tanabe, C. Ladous, T. Pinnington, F. D. Newman, and H. A. Atwater: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 012108.
1. 9) T. Sugaya, Y. Kamikawa, S. Furue, T. Amano, M. Mori, and S. Niki: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 163.
- 1.10) S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Sakurai, and S. Niki: *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) S154.
- 1.11) T. Nakada and S. Shirakata: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 1463.
- 1.12) A. Ennaoui, S. Siebentritt, M. C. Lux-Steiner, W. Riedl, and F. Karg: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** (2001) 31.
- 1.13) A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, K. -U. Sim, Y. -B. Kwon, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, and J. H. Kim: *Sol. Energy* **85** (2011) 1354.
- 1.14) H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi: *Thin Solid Films* **517** (2009) 2455.
- 1.15) M. Yamaguchi, T. Takamoto, and K. Araki: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 3068.
- 1.16) R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 183516.
- 1.17) J. Moser: *Monatsh. Chem.* **8** (1887) 373.
- 1.18) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya: *Nature* **261** (1976) 402.
- 1.19) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature* **353** (1991) 353.
- 1.20) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6382.
- 1.21) C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1997) 3157.
- 1.22) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, and M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 1613.

- 1.23) M. Grätzel: *J. Photochem. Photobiol., A* **164** (2004) 3.
- 1.24) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel: *Adv. Mater.* **16** (2004) 1806.
- 1.25) M. K. nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Lisca, S. Ito, B. Takeru, and M Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 16835.
- 1.26) J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, and G. E. Tulloch: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **15** (2007) 1.
- 1.27) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L638.
- 1.28) D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Evans, F. Durrant, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel: *Adv. Mater.* **19** (2007) 1133.
- 1.29) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and Michael Grätzel: *Nat. Mater.* **2** (2003) 402.
- 1.30) M. Grätzel: *Inorg. Chem.* **44** (2005) 6841.
- 1.31) A. F. Nogueira, C. Longo, and M.-A. De Paoli: *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1455.
- 1.32) E. Slsen, G. Hagen, and S. E. Lindquist: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63** (2000) 267.
- 1.33) A. Kay and MGrätzel: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44** (1996) 99.
- 1.34) T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, and M. Grätzel: *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2255.
- 1.35) C. W. Tang: *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 183.
- 1.36) D. Kearns and M. Calvin: *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 950.
- 1.37) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley: *Nature* **318** (1985) 162.
- 1.38) C. W. Tang and S. A. VanSlyke: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- 1.39) M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1062.
- 1.40) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman: *Nature* **347** (1990) 354.
- 1.41) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl: *Science*
- 1.42) (1992) 1474.
- 1.43) S. Morita, A. A. Zakhidov, and K. Yoshino: *Solid State Commun.* **82** (1992) 249.
- 1.44) C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzatti, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci: *Chem. Phys. Lett.* **340** (2001) 232.
- 1.45) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes: *Nature* **376** (1995) 498.
- 1.46) M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend: *Nature* **395** (1998) 257.
- 1.47) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger: *Science* **270** (1995) 1789.
- 1.48) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C. L. Wilkins: *J. Org. Chem.*

- 1995, 60, 532.
- 1.49) P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec: *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3885.
- 1.50) F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci: *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 85.
- 1.51) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang: *Nat. Mater.* **4** (2005) 864.
- 1.52) M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 83506.
- 1.53) Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree: *Nat. Mater.* **5** (2006) 197.
- 1.54) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec: *Adv. Mater.* **18** (2006) 2884.
- 1.55) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan: *Nat. Mater.* **6** (2007) 497.
- 1.56) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, and Y. Yang: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 16144.
- 1.57) Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, and Y. Li: *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 1377.
- 1.58) Y. He, G. Zhao, B. Peng, and Y. Li: *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 3383.
- 1.59) G. Zhao, Y. He, and Y. Li: *Adv. Mater.* **22** (2010) 4355.
- 1.60) Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, Y. He, C.-S. Hsu, and Y. Li: *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 17381.
- 1.61) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger: *Science* **317** (2007) 222.
- 1.62) J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger: *Adv. Mater.* **18** (2006) 572.

第2章

薄膜形成技術としての超音波噴霧法

2.1 はじめに

薄膜形成技術は薄膜の評価と同等、またはそれ以上に重要な事柄である。本章では、成膜技術の分類について述べ、様々な溶液を原料とするプロセスと、その中で本研究で用いた超音波噴霧法の特長について説明し、その基本技術について述べる。

2.2 溶液プロセス

2.2.1 溶液プロセスの特長

溶液を原料として薄膜を得るプロセスを溶液プロセス (ウェットプロセス) と呼ぶ。真空中または減圧下で薄膜を得る真空蒸着法や、スパッタ法、分子線エピタキシー (MBE) 法などのドライプロセスに対してこのように呼ばれる。それぞれ液相法と気相法と呼ばれることもある。様々な成膜プロセスとその大まかな分類を図 2.1 に示す。一般的に、ドライプロセスでは真空装置などの複雑で大掛かりな設備を必要とすることが多く、成膜に手間が必要であるが高品質な薄膜が得られやすいといった特徴を有する。一方、ウェットプロセスでは簡便な装置で容易に薄膜を得ることが可能で、大気圧下での成膜ができるものの膜中の構造を制御することは難しく、ドライプロセスと比べて膜の構造制御性に劣る点が課題である。

ドライプロセスを用いた成膜手法は、単結晶などの高品質な膜を得られることから広く研究に用いられているが、真空装置を含む大規模な設備とその運営に必要なコストが大きく、低コスト化は困難である。また、コストと同様に消費するエネルギーも甚大であり、省エネルギー、低環境負荷で薄膜を形成することができない。さらに、大面積な薄膜を得るには装置構成全体を大きくする必要があり、大面積化にも障壁が大きい。このように、ドライプロセスは産業応用に向いているとはいえない。これに対し、低コスト、省エネルギー、低環境負荷、大面積化への応用の観点で期待されているのが溶液プロセスである。

表 2.1 に溶液プロセスによる薄膜形成技術の主なものを示す。^{2.1)} スピンコート法は、リソグラフィーに用いられるレジスト剤の塗布にも用いられている方法である。1000~3000rpm 程度の高速で基板を回転させながら、溶媒に溶けた材料を滴下して薄膜を形成する手法である。比較的簡単な装置で、均一な薄膜が形成できる。膜厚は溶媒の濃度と回転数によって決まり、成膜される膜厚の再現性もある。一般的には化学的な結合力はなく、基板上に物理的に薄膜が形成されていることになる。分子構造の制御性は乏しいが、あらかじめ構造の揃った分子材料で成膜するとある程度の構造の制御性も期待できる。インクジェット法

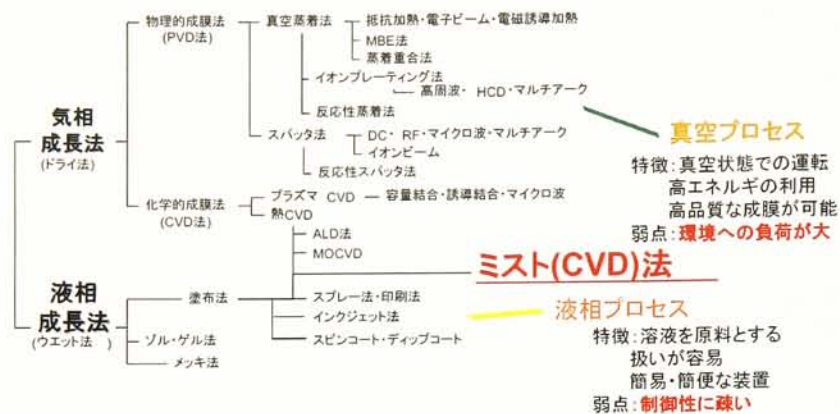


図 2.1 様々な成膜プロセス

表 2.1 溶液プロセスによる薄膜形成方法

作製方法	成膜法の特徴	構造の制御性
キャスト法	溶液を自然乾燥させて薄膜化	構造制御性に劣る
スピンコート法	溶液を滴下した基板を回転させ、乾燥により薄膜化	膜厚制御性はあるが、構造制御性に劣る
インクジェット法	インクをノズルから噴射させ、基板へ滴下・乾燥により薄膜化	膜厚制御性はあるが、構造制御性に劣る
スプレー法	溶液を微粒状にしたものを、基板へ滴下・乾燥により薄膜化	膜厚制御性はあるが、構造制御性に劣る
電解重合法	電解による電気化学的な重合により電極上に薄膜化	成膜方向の膜厚制御性に優れる
ラングミュアプロジェクト法	水面上に単分子膜を展開し、転写により製膜	成膜方向の分子配列制御性に優れる

は、パソコンのプリンタにも適用されている印刷法で薄膜を形成する手法である。スピンコート法とは異なり、パターニングが可能な点が特徴の一つである。スプレー法は、微粒状にした溶液を基板上へ落下させ薄膜を得る手法である。超音波噴霧法と類似の手法であり、詳しくは後述する。電解重合法は、導電性の溶媒中に材料の前駆体を溶解させておき、基板と対抗電極との間に電解を印加して重合反応を行い、基板上に薄膜を堆積させる方法である。電荷量に比例した薄膜が基板上に形成されるので、膜厚の制御性は比較的高く、薄膜の化学的結合も大きい薄膜形成手法である。ラングミュアプロジェクト法は、比較的古くから考案されている薄膜形成法で、LB法と略されることもある。親水性の分子と疎水性の分子の組み合わ

せによる分子がその対象となり、水面上に 1 分子層の厚さに展開した分子の膜を写し取ることにより薄膜を形成するものである。従って、この方法では単分子層で制御された有機薄膜を形成でき、分子配列の制御性に優れる。ただし、薄膜の形成が可能な組み合わせに制限があり、どのような材料でも適用できるとは限らない。

2.3 ミスト法とミストの発生技術

ミスト法とは、何らかの手法により霧状とした原料溶液を用いて薄膜を形成する技術である。液体微粒子の形態や生成手法は様々であり、どのようなものをミストと呼ぶかはまちまちであるが、一般には微小な液滴粒子を総称してミストと呼び、液滴が蒸発凝固したものや、液面の粉碎や噴霧などにより分散したもので、その粒子径が 10 μm 以下のものを指すことが多い。本節では、100 μm 程度までの粒径を持つ液体微粒子を得る方法とそれを用いた成膜手法について説明し、これらのうち薄膜形成に適した方法について述べる。

2.3.1 加圧式

加圧式は、現在最も一般的に用いられている手法であり、圧力を加え流速を増加させたガスを液体と衝突させることによって霧状にし、飛散させる方法^{2.2, 2.3)}である。この方法を最も効率よく活用したものが、ベンチュリー管と呼ばれる出口が細くなっている管を用いて流入口に圧力を加え、流出口から勢いよく押し出すことによって液滴を作製する手法である。これはベルヌーイの定理に示される流体のエネルギーが保存することを利用している。

ベルヌーイの定理は、流体の持つエネルギーは速度と位置と圧力の和で表され、その総和は常に一定である (式 (2.1), 図 2.2) という、エネルギー保存則に基づいたものである。

$$\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z + p = \text{const.}$$

(2.1)

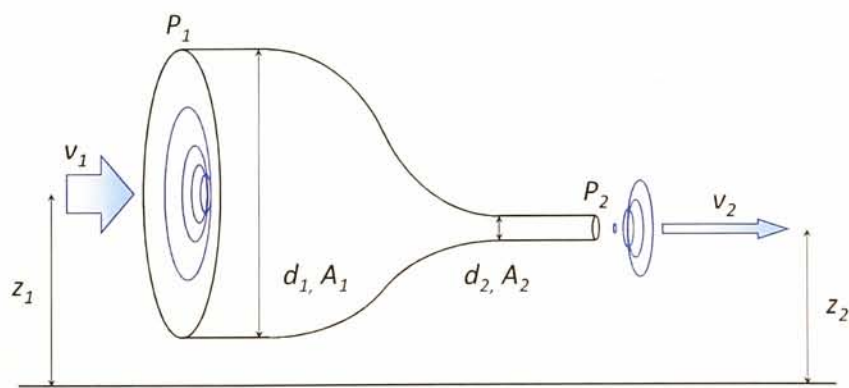


図 2.2 ベルヌーイの定理

ここで、 ρ は密度、 v は流速、 g は重力加速度、 z は高さ、 p は圧力である。第 2 項は位置エネルギーを表しているので、位置エネルギーの変化がない (無視できる) 場合、流速が速くなれば圧力が減少し、エネルギー

ギーが保存するように流速と圧力が相関をもって変化することを示している。ベンチュリー管はこの原理を利用し、図 2.3 に示すように、流入口から速度 v のガスが流入し、面積が狭くなることによって、流速が流出口では速くなり、それに伴って生じる圧力降下によって液だまりから液体が吸い上げられ、高速のガスと吸い上げられた液が突然衝突することによって液体が霧状に飛散する、というものである。加圧式の霧吹きなどは、このベンチュリー管を用いた構造を主体とすることが多い。

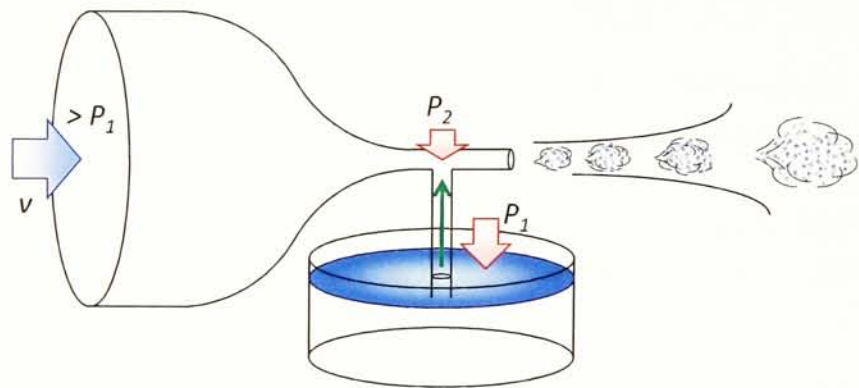


図 2.3 ベンチュリー管を利用した液滴発生機構

この手法を用いた時の平均液滴サイズは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、液滴サイズの分散は図 2.4 ^{2.4)} に示すように比較的大きく、およそ 4 程度とされる。

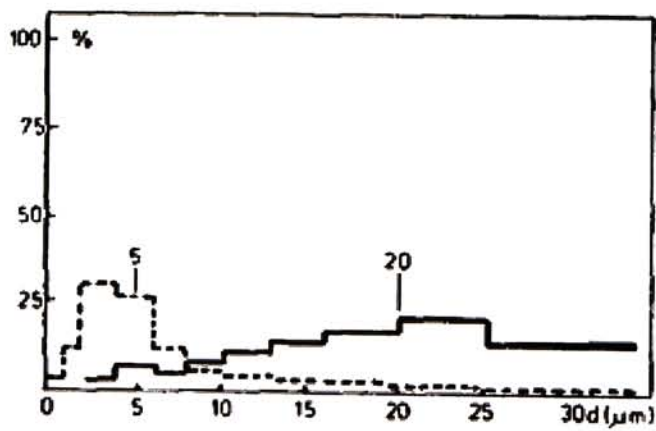


図 2.4 加圧式で発生した微粒子の粒度分布 実線：重量基準, 破線：個数基準

この手法を利用してさらに小さい液滴を作製しようとするには、分級を行う手法がとられる。^{2.2, 2.5, 2.6)} 液滴粒子の経路に板などを設置して大きな液滴を捉えるという手法によって、サブミクロンサイズの液滴を生み出すことも可能である。

2.3.2 回転ディスク式

回転ディスク式は、加圧式と同様に広く用いられている手法の一つであり、図 2.5 に示すように高速回転しているディスク上に滴下された液体が、遠心力によってディスク表面を這いながら外側へと広がり、ディスクの端で霧状になりながら飛散し、霧状とする方法である^{2.5, 2.7-2.13)}

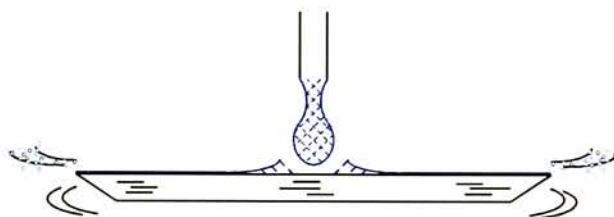


図 2.5 回転ディスクを利用した液滴発生機構

この方法では、その原理故に、比較的広範囲に液滴が飛散してしまう。生成される液滴のサイズは、材料の物性と回転ディスクの角速度によって物理的に決まるが、概ね 20～100 μm の液滴が生成される。また、この方法で作製した液滴の粒径分布の標準偏差はおよそ 1.1 であり、^{2.14)} 非常に小さいため、産業的には自動車用の塗装、噴霧乾燥や金属微粒子作製等に用いられている。

2.3.3 超音波式

超音波式は圧電素子を用いて液体（伝播媒体）を霧状とする手法である。^{2.15)} 圧電素子を用いて生み出した振動は液中に経時的に圧力差を発生させ伝播する。液中を伝播した振動エネルギーはその界面で大部分のエネルギーを損失し、振動させる。この振動を大きくすると液界面は持ち上がり、さらに強くするとその表面張力よりも強くなり、最終的には液が分裂する。液滴サイズは液界面における表面波の振動数に依存しており、これは圧電素子の固有振動数に依存していることが分かる。^{2.4)} Lang によってその関係は、

$$d = 0.68 \sqrt[3]{\frac{\pi \sigma}{\rho f^2}} \quad (2.2)$$

と導き出された。^{2.16)} ここで、 f は圧電素子の振動数である。0.68 という値は実験による経験則によって導き出された値であり、振動数を大きくするほどその粒径が小さくなることが分かる。3 MHz 程度の振動数まで比較的この式に従うことが確認されており、それ以上の振動数を加えても液滴サイズは小さくならないともいわれている。また、超音波振動子によって生成される微粒子は、幾何標準偏差が約 1.5 程度であり、比較的統一されたサイズの液滴微粒子が得られる。ただし、時間とともに噴霧液の温度が上昇したり、量が減ったりするので、定常的な発生が望まれるときには工夫が必要である。

2.3.4 オリフィス振動式

オリフィス振動式は現在プリンターなどでよく使われているインクジェットの主たる手法であり、マイクロサイズの穴を持つオリフィス板の間に液滴を通す際、圧電素子などによって振動を加えることにより

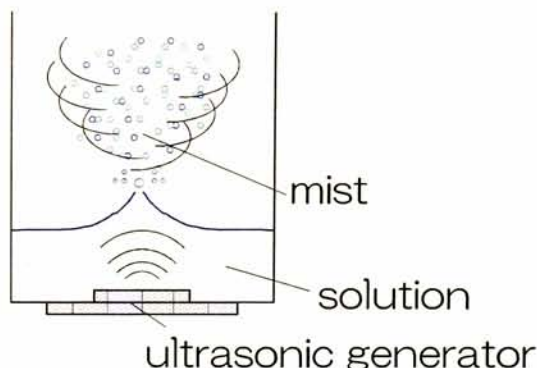


図 2.6 超音波振動子を利用した液滴発生機構

液滴を切断し、マイクロサイズの液滴を発生させる方法である。^{2.17-2.23)} この方法は比較的多くの研究がされており、一滴からその発生を制御できるなどの特徴がある。この方法では、粒径 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で、幾何標準偏差が $1.01 \sim 1.03$ と非常に揃った単分散の粒子が形成される。^{2.14)} 但しオリフィス板の加工の限界等の問題も有り、インクジェットにおける液滴は $10 \mu\text{m}$ 程度の粒径のものが用いられている。

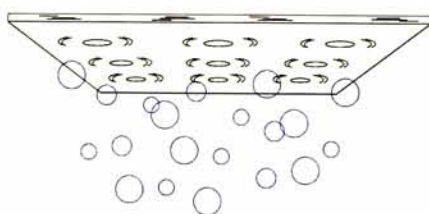


図 2.7 オリフィスの振動を利用した液滴発生機構

2.3.5 静電式

静電式は液滴を噴霧する細管に電圧をかけて液体を霧状とする手法である。^{2.24-2.33)} 細管の端から出てくる液体に表面張力と静電気力と重力が作用し、液体への印可電圧が増加すると液滴表面に蓄積される電荷が増え、電荷間に働くクーロン斥力が増加する。この時、そのクーロン斥力と液滴に働く重力の合力が液の表面張力を超えると、液体表面が不安定となり液滴が分裂する。この方法では電圧を上昇させていくことでその液滴のサイズや安定性が変化する。

2.3.6 薄膜形成に適したミストの発生技術

ここまで、様々な液滴微粒子の発生技術について説明してきた。その違いによって、液滴微粒子の粒径、分布の標準偏差、噴霧直後の初期速度、生成される微粒子の量に違いがみられる。これらをまとめたものが表 2.2 である。^{2.14, 2.34)}

これらの霧化技術のうち、どの手法が薄膜形成に適しているか考える。まず、発生するミストのサイズであるが、これは、約 $10 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。これは、発生した液滴微粒子は重力により速度を持つが、

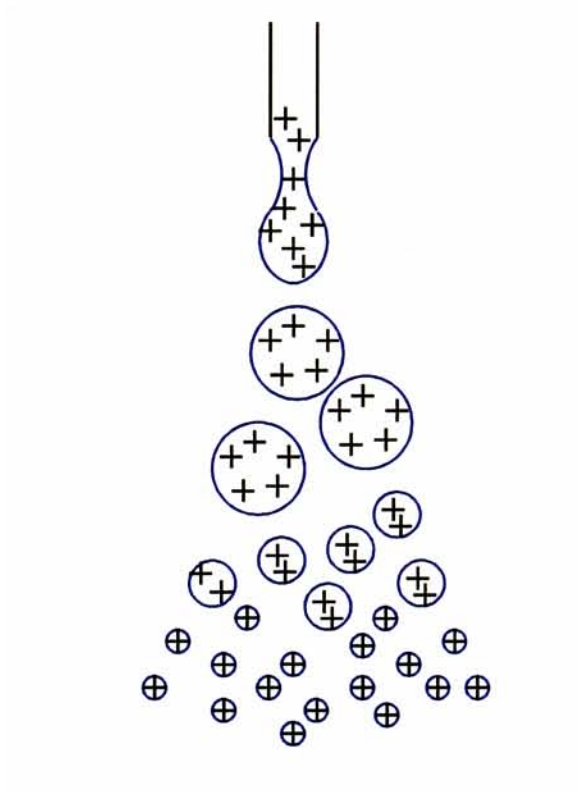


図 2.8 電位差を利用した液滴発生機構

表 2.2 各種ミスト発生技術の特徴

発生技術	液滴サイズ	標準偏差	初期速度	微粒子の量
加圧式	> 10 μm	$\simeq 2$	○	◎
回転ディスク式	20 100 μm	$\simeq 1.1$	○	○
超音波式	1 10 μm	$\simeq 1.5$	×	○
オリフィス振動式	0.5 - 50 μm	1.01 1.03	×	△
静電式	0.3 - 4 μm		○	△
低圧式	$\simeq 2 \mu\text{m}$	$\simeq 1.7$	○	○

図 2.4, 図 2.9 に示すように, 液滴のサイズが $10\ \mu\text{m}$ より大きくなると, 液滴微粒子の空気中での沈降速度は $1\ \text{mm/s}$ を越えてしまい, 空気中に滞留せずすぐさま落下するためである. 同様に, ミストが発生する際には, その発生手法による初期速度もないことが望ましく, 初期速度がある場合には, できるだけ小さくかつそれぞれのミストの速度の方向が揃っていると良い. また, 液滴サイズの標準偏差も小さく, 発生するミストのサイズが統一されているとミスト全体を統一して制御できるため, 品質よく成膜を行うことにつながる. 殊に, この標準偏差は, 例えば図 2.4, 図 2.9 に示すように, 発生した液滴の数を基準に考えれば小さな差であっても, 液滴サイズが基本的には対数正規分布に従うため, 質量基準で考えた時に粒径の大きな粒子の割合が極端に大きくなり, 大きな差につながることから, 1.5 程度以下であることが必要である. これらの条件を満たしていれば, 使用する材料への制限が少ないことや, 容易に大量のミストを発生できることなどが望まれる.

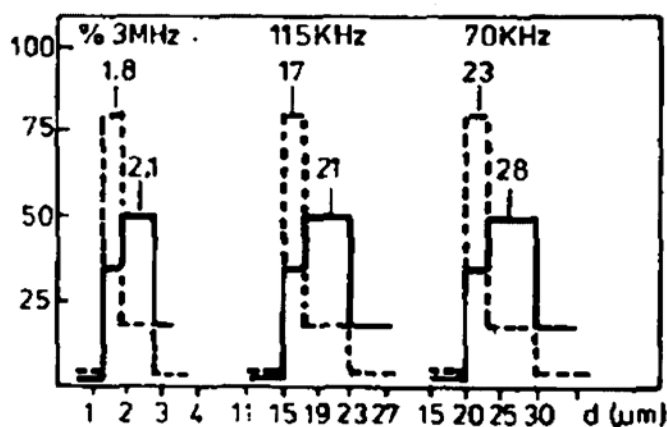


図 2.9 超音波噴霧により形成した粒子の粒度分布 実線：重量基準, 破線：個数基準

スプレー法^{2.35-2.41)}に用いられる加圧式は, 簡易に大量の液滴粒子を発生できるものの, 発生する粒子サイズやその分散が大きく, さらに霧化時に速度を持つことから, これらの粒子を制御することは難しく, 均質な膜の形成には不向きである. 回転ディスク式は, 生成される微粒子の大きさが大きく, また, 重力に対して垂直かつ多様な方向に速度を持つため, 液滴粒子の制御はほぼ不可能であり, 成膜には向かないといえる. *¹ インクジェット法に用いられるオリフィス振動式では, 発生する液滴微粒子はほぼ理想的である. その生成メカニズムから, 非常に小さな粒径のばらつきしかなく, そのサイズにも申し分ないが, 容易に大量の粒子を得ることは難しく, また, 原料溶液の粘度などに制約がある点も課題の 1 つである. 静電式も得られる粒子径には問題ないが, 生成が点源となりオリフィス振動式と同様にミストの生成量にやや課題がある. また, ミストが電荷を帯びてしまうことも問題となりえる点である. 超音波式は, 数 μm 程度の粒径の液滴微粒子を制御性良く容易に発生できる特徴を有する. 前述した式 (2.2) や図 2.9 から分かるように, 発生するミストの粒径を超音波振動子の振動数で制御できる点も特徴であり, 粒径の揃った所望の粒径のミストが簡易に得られる. また, 生成されるミストはほとんど速度を持たず空気中に滞在する時間が長いので, ガスのように扱うことが可能となる. 利用できる溶媒の幅も広く制限が少ないだけでなく,

*¹ ディスク上に薄く平坦に残る液体を乾燥させて膜を得るのが, スピンコート法である. この方法は, 前述のように膜厚の制御性良く膜が得られるものの, 原料溶液のほとんどが粒子となって飛ぶことを考えると, 望ましくないことが分かる.

ある振動数で噴霧しない溶媒であっても振動数を調整することで噴霧が可能となるため、ほとんど制約がないといえる。この超音波式が薄膜形成に最も適したミストの形成手法と考えられるため、本研究では超音波式を用いて薄膜形成を目指すものとした。次節で超音波噴霧についてさらに詳しく解説する。

2.4 超音波噴霧

2.4.1 超音波噴霧の物理

超音波とは「人間の耳に聞こえない音」のことであり、一般的に 20kHz 以上の周波数の音波のことを言う。古くから様々な用途に利用されており、例えば、音響物性を利用した潜水艦探知用の送受信機や魚群探知機などは有名である。他にも医療分野でも積極的に利用されている。

このように、現代では様々な用途に活用されている超音波であるが、これらは超音波を用いることによって発生する物理的現象をうまく利用している。超音波を用いると図 2.10 に示すように、発熱、攪拌、凝集、分散、固体の衝撃的破壊、固体の疲労破壊、摩擦力低減などの機械的・物理的作用、化学反応の促進、ラジカルの生成、発光などの化学的・物理的作用、振動的電位差の発生などの電気化学的作用などを利用することが可能である。

超音波は、気体、液体、固体などの弾性を持つ媒質中を伝搬する波であり、周波数が高いことから可聴音に比べ加速度が大きな値となる。さらに、可聴音とは異なり周波数の高い超音波には指向性が生じる。

超音波の作用

超音波が伝播または作用する媒体(液体, 固体, 気体, 生体, これらを構成する界面)及び超音波の強さによって大きく異なる。

機械的・物理的作用

発熱, 攪拌, 凝集, 分散, 固体の衝撃的破壊,
固体の披露破壊, 摩擦係数低減 etc

化学的·物理化学的作用

化学反応の促進, ラジカル(反応基)の生成, 発光 etc.

電気化学的作用

振動的電位差の発生 etc.

主な原理

放射圧

超音波に伴う物理量である粒子変位振幅, 粒子速度, 加速度, 音圧(固体中では応力), 及び強度(音圧の2乗に比例)に比例

キャビテーション

液体中での強度の大きな音波
によって発生

図 2.10 超音波の作用

2.4.2 キャビテーションの発生

前節でも説明したように、超音波は大きな加速度をもつ。そのため、図 2.11 のように音圧を大きくしていくと、その音圧の振幅により負圧を発生させられる。伝搬媒体が液体であれば分子が動くので、その圧力変化で分子密度の疎な部分が生じる。これがキャビテーションの発生原理である。噴霧はこのキャビテーションの発生が一つの要因と言われている。キャビテーションが発生すると、その周囲の分子は分子密度の疎な部分に向かって押し寄せる。この際の分子の挙動は非常に高速であり、局所的ではあるがそのエネルギーは数百 atm もの圧力に相当するとされる。

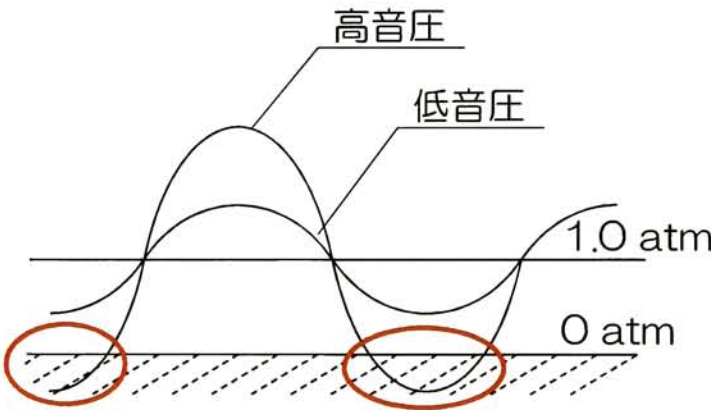


図 2.11 キャビテーションの発生機構

2.4.3 超音波噴霧の現象

超音波を利用した液体の霧化は、1927 年 W. R. Wood らの報告^{2.15)}によって広く認知された。超音波による液体の噴霧がどのように発生するのかといった議論はまだ決着をみていないが、ここでは有力とされる説について紹介する。^{2.42)} 超音波の振動エネルギーを液体に与えると、液面や液内部に周波数固有のキャピラリー波やキャビテーションが発生し、液面に無数の毛細表面波ができる。このとき、液体の表面張力よりもその振幅が大きくなると液体の規則的分裂が起こり、液体が噴霧する。もしくは、毛細表面波によって液体の表面張力が減少し、霧状になりやすくなると考えられている。

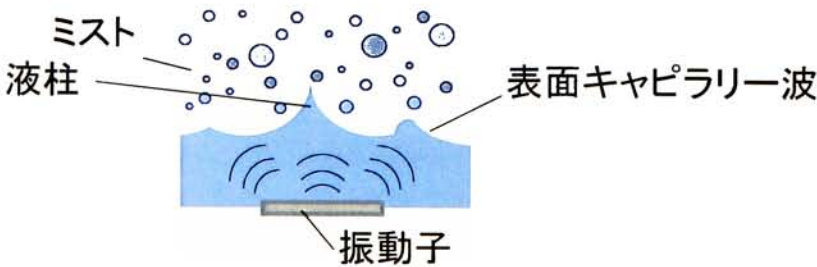


図 2.12 超音波噴霧の様子

2.5 超音波噴霧法

前節で説明したような超音波による霧化を原料供給に利用し、制御性良く成膜を行う手法を超音波噴霧法と呼ぶ。超音波噴霧により霧化した原料溶液をどのように反応させ、成膜するかといった点で、これまでさまざまな改良が行われており、^{2,43,2.44)} 成膜部の構造によって3つの方式が存在する。本節では、これらの特長について述べる。

2.5.1 ファインチャネル方式

ファインチャネル方式は、図 2.13 に示すように成膜効率を上げるために原料ミストガスの基板への押しつけ効果を狙い、成膜基板上的反応空間を狭く設計した構造を持つ成膜手法である。反応効率が高いが、ミスト流の上流と下流で膜厚に差が生じるなどの問題を有する。成膜が可能かどうかの判断や、前駆体や溶媒の選定に適した手法である。

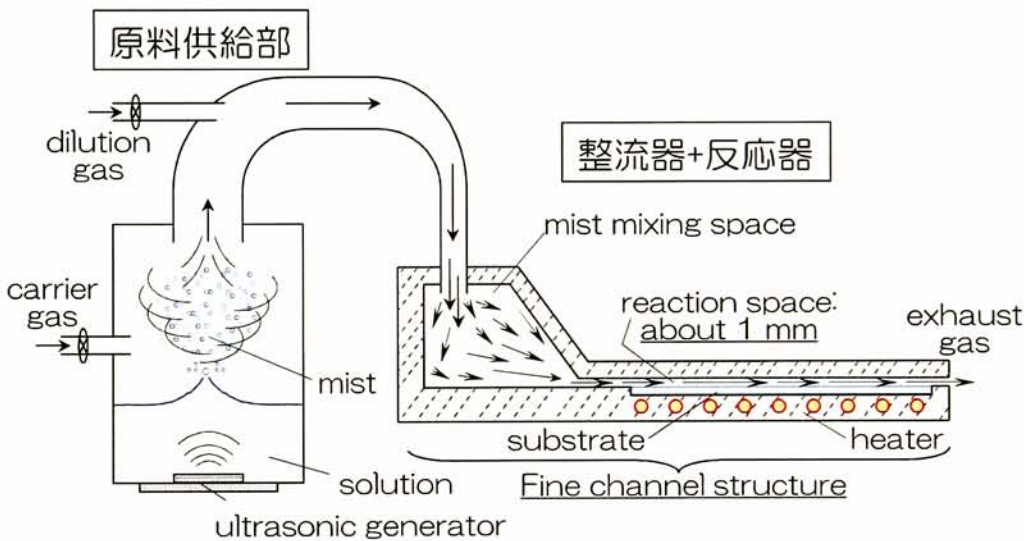


図 2.13 ファインチャネル方式

2.5.2 ホットウォール方式

ホットウォール方式は、図 2.14 のような構造で、結晶性薄膜を成長する際の結晶性を向上させるために考案された手法である。この方法は、その装置構造から大面積基板への適用が難しい部分もある。しかし、高温での成長を行うことが可能で、単結晶薄膜成長を大気圧下で実現しており、^{2,45,2.46)} 高い結晶性の薄膜を形成する際には適した手法である。

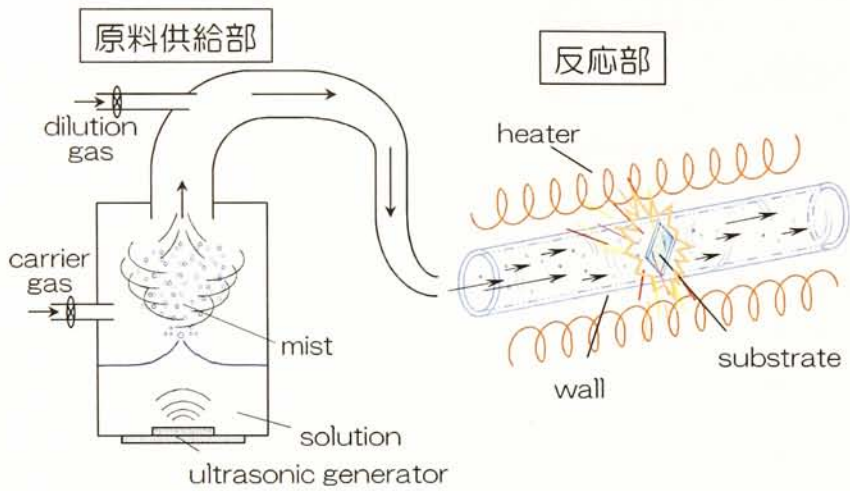


図 2.14 ホットウォール方式

2.5.3 リニアソース方式

リニアソース方式は、生産性を上げるために考案された方式であり、原料ミストガスを整流させ、基板上に吹き付ける成膜手法である。図 2.15 に示すように連続プロセスへの適用に優れており、Roll-to-Roll プロセスなどへの応用が容易である。

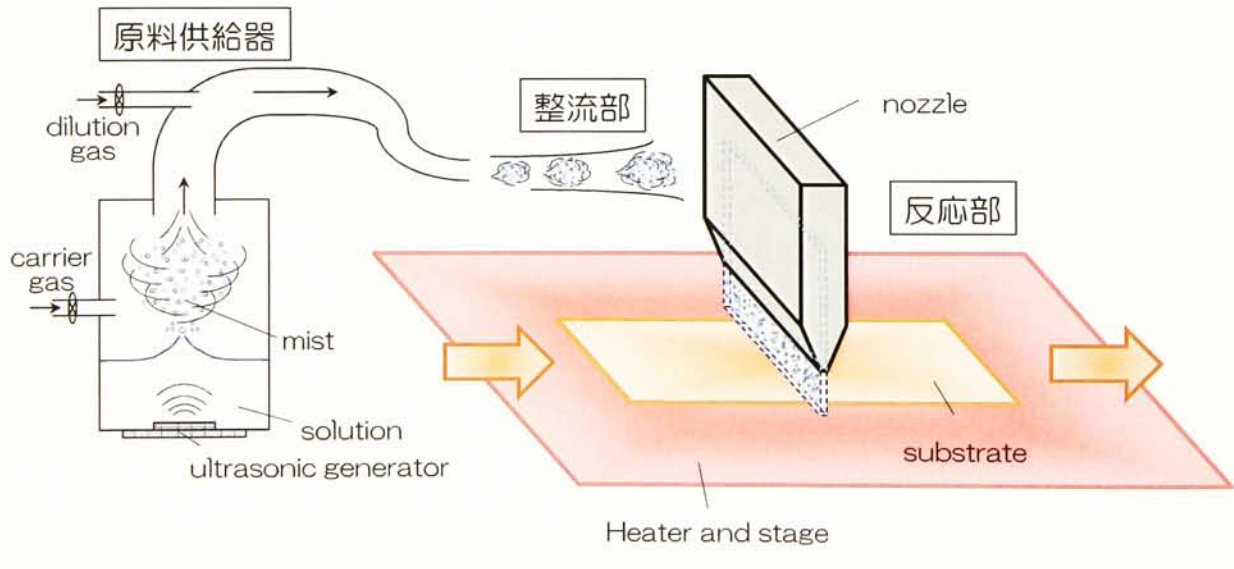


図 2.15 リニアソース方式

有機薄膜太陽電池への応用を視野に入れた際、このリニアソース方式が最も適切であると考えられることから、本研究ではこのリニアソース方式を採用した。

2.6 まとめ

本章では、溶液プロセスの特長と、中でも超音波噴霧法の有用性について述べた。また、その要素技術について説明した。

参考文献

2. 1) 大森 裕 監修: 有機薄膜形成とデバイス応用展開 (シーエムシー出版, 2008).
2. 2) T. T. Mercer, R. F. Goddard, and R. L. Flares: *Ann. Allergy* **26** (1968) 18.
2. 3) M. I. Tillery, G. O. Wood, and H. J. Ettinger: *Environmental Health Perspectives* **16** (1976) 25.
2. 4) G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde: *Thin Solid Films* **77** (1981) 81.
2. 5) K. T. Whitby, D. A. Lundgren, and C. M. Peterson: *Int. J. Air Water Poll.* **9** (1965) 263.
2. 6) K. E. Lauterbach, A. D. Hayes, and M. A. Coeihoh: *AMA Arch. Intern. Health* **13** (1956) 156.
2. 7) K. R. May: *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 932.
2. 8) W. H. Boschoff: *Proc. Inst. Mech. Eng.* **166** (1952) 443.
2. 9) W. H. Walton and W. C. Prewett: *Proc. Phys. Soc.* **62** (1949) 341.
- 2.10) M. Lippmann and R. E. Albert: *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* **28** (1967) 501.
- 2.11) J. O. Hinze and H. Mifburn: *J. Appl. Mech.* **17** (1950) 145.
- 2.12) L. Rayleigh: *Phil. Mag.* **41** (1871) 107, 274, 447.
- 2.13) L. Rayleigh: *Proc. Roy Soc.* **39** (1879) pp.71.
- 2.14) 奥山 喜久夫, 増田 弘昭, 諸岡 成治 共著: 微粒子工学 (オーム社, 1992).
- 2.15) W. R. Wood and A. L. Loomis: *Philos. Mag.* (1927) pp.417-437.
- 2.16) R. J. Long: *J. Acoustical Soc. Amer.* **34** (1962) 6.
- 2.17) N. A. Dimmock: *Nature* **166** (1950) 686.
- 2.18) A. C. Rayner and H. Hurtig: *Science* **120** (1954) 672.
- 2.19) R. H. Magarvey and B. W. Taylor: *Rev. Sci. Instrum.* **27** (1957) 944.
- 2.20) B. J. Mason, O. W. Jayaratne, and J. D. Woods: *J. Sci. Instrum.* **40** (1963) 247.
- 2.21) D. J. Ryley and M. R. Wood: *J. Sci. Instrum.* **40** (1963) 303.
- 2.22) J. M. Schneider and C. D. Hendricks: *Rev. Sci. Instrum.* **35** (1964) 1349.
- 2.23) R. G. Pinnick, J. M. Rosen, and D. J. Hofmann: *Appl. Opt.* **12** (1973) 37.
- 2.24) J. Zeleny: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **18** (1915) pp.71.
- 2.25) J. Zeleny: *Phys. Rev.* **10** (1917) 1.
- 2.26) C. Johnson: *Nature* **197** (1963) 1092.
- 2.27) B. Vonnegut and R. L. Neubauer: *J. Colloid Sci.* **7** (1952) 616.
- 2.28) V.G. Drozin: *J. Colloid Sci.* **10** (1955) 158.
- 2.29) M. A. Nawab and S. G. Mason: *J. Colloid Sci.* **13** (1953) 179.
- 2.30) W. Lenggoro, 奥山 喜久夫: *J. Aerosol Res.* **20** (2005) 116.
- 2.31) 金丸 真広, 横山 奈津子, 足立 元明: *J. Aerosol Res.* **21** (2006) 233.
- 2.32) J. Rosell-Llompart and J. F. Mora: *J. Aerosol Sci.* **25** (1994) 1093.
- 2.33) J. Rosell-Llompart, I. G. Loscertales, D. Bingham, and J. F. Mora: *J. Aerosol Sci.* **27** (1996) 695.
- 2.34) M. Kerker: *Advances in Colloid and Interface Science* **5** (1976) 105.

-
- 2.35) S. Major, A. Banerjee, and K. L. Chopra: *Thin Solid Films* **108** (1983) 333.
- 2.36) A. F. Aktaruzzaman, G. L. Sharma, and L. K. Malhotra: *Thin Solid Films* **198** (1991) 67.
- 2.37) K. T. Ramakrishna Reddy, H. Gopaldaswamy, P. J. Reddy, and R. W. Miles: *J. Cryst. Growth* **210** (2000) 516.
- 2.38) B. J. Lokhande, P. S. Patil, and M. D. Uplane: *Physica B* **302-303** (2001) 59.
- 2.39) M. D. L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, O. Solorza, and D. R. Acosta: *Thin Solid Films* **394** (2001) 241.
- 2.40) G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde: *Thin Solid Films* **77** (1981) 81.
- 2.41) Y. Lee, H. Kim, and Y. Roh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 2423.
- 2.42) 千葉 近 著: 超音波噴霧, (山海堂, 1990).
- 2.43) 川原村 敏幸: 京都大学大学院 工学研究科 博士論文 (2008).
- 2.44) 西中 浩之: 京都大学大学院 工学研究科 博士論文 (2009).
- 2.45) Kaneko 他
- 2.46) Shinohara 他

第3章

超音波噴霧法による透明導電性酸化物薄膜の作製

3.1 はじめに

透明導電性酸化物 (TCO:transparent conductive oxide) は、可視光を透過し電流を流す透明電極として、その応用範囲は液晶ディスプレイ (LCD:liquid crystal display),^{3.1-3.3)} プラズマディスプレイ (PDP:plasma display panel),^{3.4-3.6)} 有機 EL(electroluminescence) ディ스플레이,^{3.7,3.8)} 太陽電池,^{3.9-3.11)} 機能性ガラス^{3.12,3.13)} など多岐に渡る。

ある程度十分な導電性を持つ代表的な透明導電性酸化物材料には、酸化インジウム (In_2O_3),^{3.14,3.15)} 酸化錫 (SnO_2),^{3.16,3.17)} 酸化亜鉛 (ZnO),^{3.18,3.19)} 酸化カドミウム (CdO),^{3.20,3.21)} 酸化インジウムカドミウム (CdIn_2O_4),^{3.22)} 酸化カドミウム錫 (Cd_2SnO_4),^{3.23,3.24)} 酸化亜鉛錫 (Zn_2SnO_4),^{3.25)} In_2O_3 - ZnO 系^{3.26)} などがある。これらの酸化物半導体は 3 eV 以上のバンドギャップを持つため、電子のバンド間遷移による光吸収は紫外領域で生じ、可視光領域では生じない。そのため可視域で透明となる。

また、化学量論組成から少し還元気味にずれることにより酸素空孔などの真性欠陥がドナー準位を形成するため、キャリア濃度が $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで達する。これらの導電性酸化物のバンド構造において、価電子帯は主として酸素原子の 2p 軌道で、また、伝導帯は金属原子の s 軌道で構成されている。キャリア濃度が 10^{18} cm^{-3} よりも増えるとフェルミ準位が伝導体に達し、縮退と呼ばれる金属に近い状態となる。また、伝導体に電子が入った場合、この s 軌道が空間的に等方的に大きく広がっているために、伝導電子は比較的大きな移動度を持ちうる。電気伝導度 $\sigma \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ はキャリア濃度 $n \text{ cm}^{-3}$ と移動度 $\mu \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を用いて $\sigma = en\mu$ (e は電気素量で $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) と表すことができるので、これらの物質はある程度の導電性を有することがわかる。このように酸化物系の透明導電体は伝導電子の十分な濃度と移動度を併せ持つ比抵抗 $\rho \text{ } \Omega\text{cm}$ ($= 1/\sigma$) が $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ と低い n 型の縮退半導体である。

さらに In_2O_3 には Sn ,^{3.14,3.27)} SnO_2 には Sb ,^{3.28,3.29)} F ,^{3.30)} ZnO には In ,^{3.31)} Ga ,^{3.32)} Al ,^{3.33,3.34)} などをドーパントとして添加することによってキャリア密度を $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に増加させ、比抵抗を $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ 程度まで低下させることも可能である。これらの不純物ドーパントは、例えば ITO(indium tin oxide) の場合は 3 価の In サイトに 4 価の Sn が、 ZnO:Ga (Ga doped ZnO) や ZnO:Al (Al doped ZnO) の場合には 2 価の Zn サイトに 3 価の Ga や Al が置換型固溶することにより、1 原子当たりキャリアを 1 個放出することができる。ただし、現実的には全てのドーパントが置換型固溶するわけではなく、結

晶粒内で格子間原子として存在したり、中性の散乱中心を形成する、あるいは結晶粒界や表面に偏析する場合がある。

これらの不純物がドーパされた透明導電性酸化物の中でも ITO 薄膜は、他の材料と比較して高透過率と高電気伝導性の双方で優れており、また、酸溶液によるウェットエッチングによって透明電極微細パターンの形成が容易であるなどの理由により、様々な光デバイス用の透明電極として現在最も幅広く用いられている。

このように、透明導電性酸化物は、透明導電膜として莫大な需要があり、情報、エレクトロニクスの分野で必要不可欠な材料となっている。最も幅広く利用されている ITO をはじめとして、実用化されているものの多くはスパッタ法などの真空プロセスにより形成されており、一応の大型化は実現されているものの、さらなる大面積化や生産コストの低下、省エネルギー生産を考えると、真空プロセスを用いずに形成できることの利点は多い。本章では、これらの透明導電性酸化物のうち、最も幅広く利用されている ITO とレアメタルを使用しないことから ITO の代替として期待される ZnO を超音波噴霧法で形成した結果について述べる。

3.2 酸化亜鉛薄膜の作製

3.2.1 透明導電性薄膜としての ZnO

ZnO は、地球上に豊富に存在する亜鉛 (Zn) と酸素 (O) の化合物であり、可視光透過性が高く、電気伝導性も良いことから、安全、安定、安価に透明導電膜として利用できるのではないかと期待されている。ZnO 薄膜の成膜手法は、スパッタリング法^{3.33-3.39} イオンプレーティング法^{3.40} 原子層堆積 (ALD:atomic layer deposition) 法^{3.41} 分子線エピタキシ (MBE:molecular beam epitaxy) 法^{3.42,3.43} 有機金属気相成長 (MOCVD:metal organic chemical vapor deposition) 法^{3.44} スプレーパイロリシス法^{3.31,3.45} ゾルゲル法^{3.46-3.48} など多岐に渡る。透明導電膜としての研究も積極的に行われており、Al や In, Ga をドーパントとして $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を有するものが報告されている^{3.31,3.33,3.34,3.38,3.39,3.48}。本節では、この ZnO 薄膜の成膜を超音波噴霧法で試みた結果について述べる。

3.2.2 実験条件

ZnO の前駆体には亜鉛アセチルアセトナト ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$) (図 3.1 (a)) を用いた。溶媒は、メタノールと超純水の混合溶液とし、濃度は 0.02 M である。窒素をキャリアガスおよび希釈ガスに用い、流量はそれぞれ 3 L/min, 2 L/min とした。基板温度は、原料の熱分解に必要な温度付近から装置構成及びガラス基板の制約のため 450 °C 付近までの間で最適化した。基板移動速度は、概ね数百 nm の膜が成長する 1.875 mm/min とした。詳細は表 3.1 に示す。これらの条件でノンドーパ ZnO 薄膜を成膜、評価した後、導電性の向上のためにドーピング実験を行った。ドーパントには Ga を選定し、前駆体にはガリウムアセチルアセトナト ($\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$) (図 3.1 (b)) を用いた。ノンドーパ ZnO 薄膜形成に用いた溶液に、 $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ を Zn に対し 0~12% 加えた。

表 3.1 酸化亜鉛薄膜作製の条件

Zn Source	$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ 0.020 M
Dopant	$\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ 0~0.003M
Solvent	Methanol + H_2O (9:1)
Carrier Gas	N_2 3 L/min
Dilution Gas	N_2 2 L/min
Scan Speed	1.875 mm/min
Substrate	Glass $25 \times 25 \text{ mm}^2$
Substrate Temperature	$200 \sim ^\circ\text{C}$
Nozzle Temperature	$100 ^\circ\text{C}$

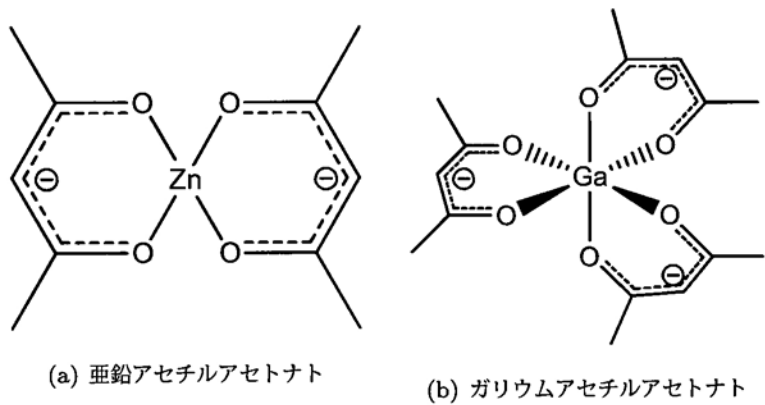


図 3.1 ZnO 薄膜形成に用いた前駆体

3.2.3 ZnO 薄膜の成膜速度

作製した ZnO 薄膜の膜厚を、段差計により評価した。リニアソース型超音波噴霧法における膜厚は、成膜速度を示している。図 3.2 にノンドープ ZnO 薄膜の成膜速度の基板温度依存性を示す。この図から低温領域で作製した ZnO 薄膜は成膜速度が遅く膜厚が薄いものの、温度上昇とともに成膜速度も増加し、 $300 ^\circ\text{C}$ 付近で膜厚が最大となる。その後、今度は温度上昇とともに成膜速度が低下し、膜厚が薄くなっていく。これは、化学気相成長 (CVD) プロセスによって ZnO 薄膜が成長したことを示唆するものである。 $300 ^\circ\text{C}$ 以下の低温領域においては、CVD 反応の反応律速によって膜厚が制限され、温度上昇とともに膜厚が増加していく。一方、 $300 ^\circ\text{C}$ を超えると、表面の脱離の影響によって温度上昇とともに膜厚が減少してしまうといったことが起こる。 $300 ^\circ\text{C}$ 付近では、拡散律速領域と呼ばれ、CVD 反応に最適な温度帯とされ、成膜速度からは、 $300 ^\circ\text{C}$ が最適温度と考えられる。

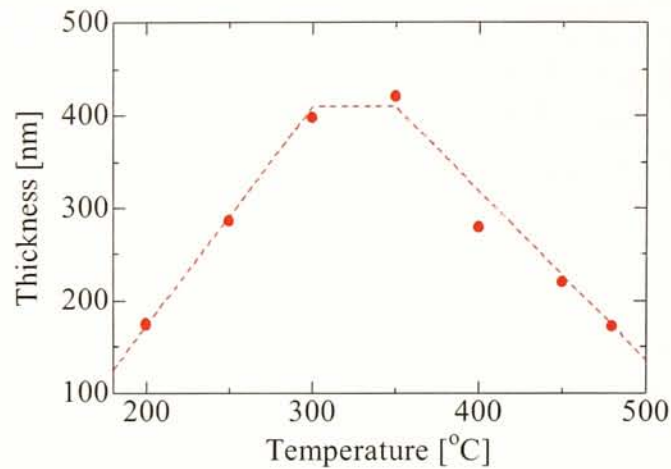


図 3.2 ZnO 薄膜の成膜速度の基板温度依存性

3.2.4 ZnO 薄膜の電気抵抗率

図 3.3 は、作製した ZnO 薄膜の電気抵抗率の基板温度依存性を示したものである。低温で作製した ZnO は高抵抗であるものの、基板温度上昇とともに低下し、300 °C では電気抵抗率は $2.02 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ まで低下する。その後、再び増加するものの、400 °C 以上ではわずかながらも、電気抵抗率が低下する。これは、図 3.4 (a) に示すように、ZnO 薄膜の移動度は 300 °C で極めて高く、その他の温度帯では小さな値をとることものの、図 3.4 (b) に示すように、ZnO 薄膜中のキャリア密度が、400 °C 以上の高温域で再び増加することに起因している。

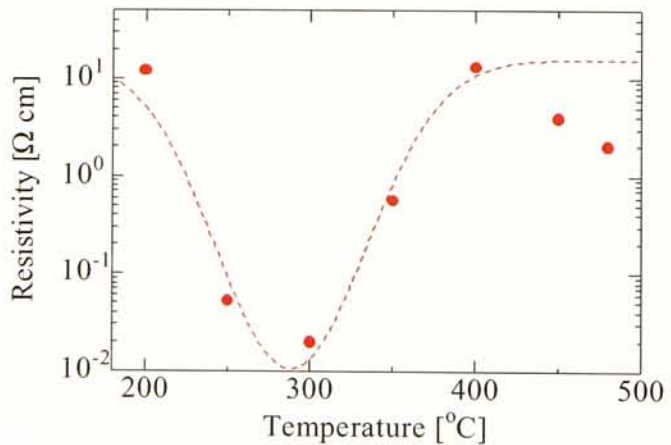


図 3.3 ZnO 薄膜の抵抗率の基板温度依存性

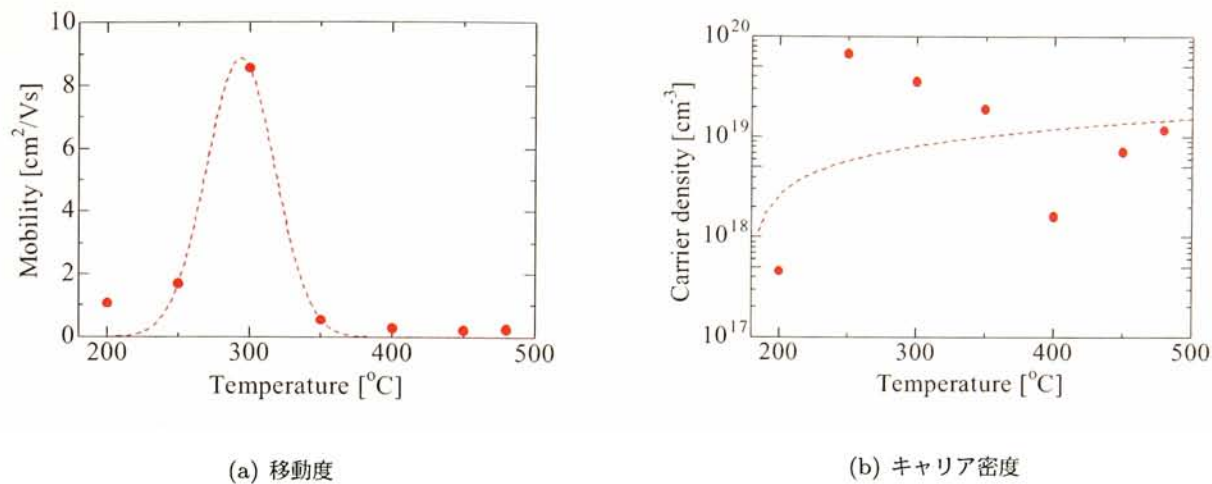


図 3.4 ZnO 薄膜の移動度・キャリア密度の基板温度依存性

3.2.5 ZnO 薄膜の光学特性

それぞれの薄膜の透過スペクトルを図 3.5 に示す. 全ての薄膜が, 380 nm 付近に吸収端を有し, 可視光領域において概ね 85% 以上の透過率を有していた. 吸収端は ZnO のバンドギャップに起因すると考えられ, 透過スペクトルから計算した光学バンドギャップは図 3.6 から分かるように, 約 3.33 eV であった. このように, 超音波噴霧法で ZnO を作製した場合, 透明導電膜として応用に問題の無い光学的に優れた薄膜が容易に形成可能である.

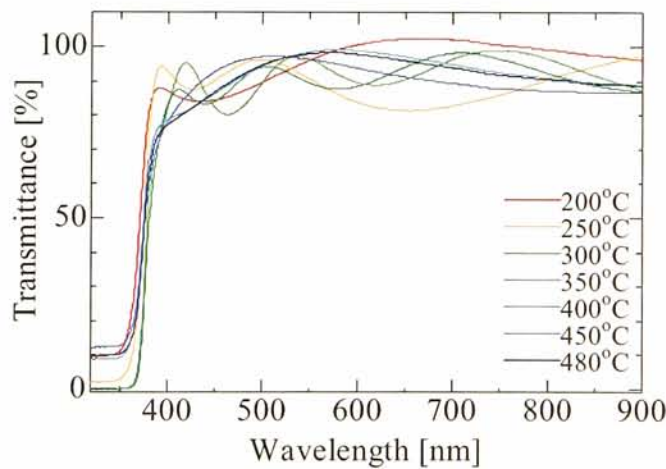


図 3.5 ZnO 薄膜の可視光透過率

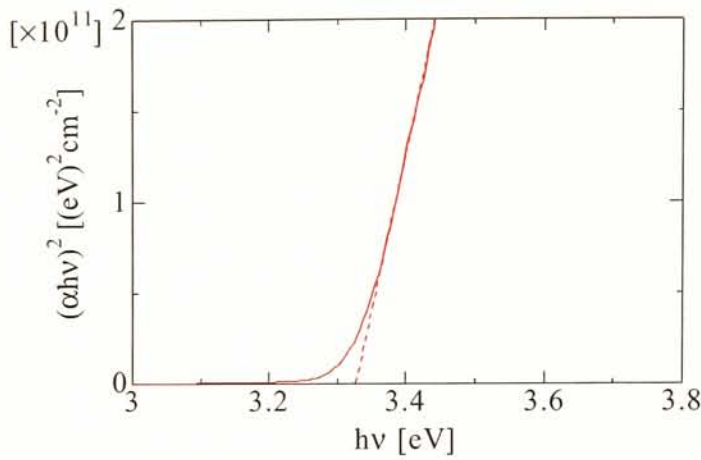


図 3.6 ZnO 薄膜の光学バンドギャップ (300℃ で形成した ZnO 薄膜の透過率から計算)

3.2.6 ZnO 薄膜の結晶構造

図 3.7 に各基板温度で成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す．すべての基板温度において (0002) に関連付けられる鋭いピークのみが観察され，ガラス基板上にきれいに c 軸配向した ZnO が成長したことが分かる．300 °C または 350 °C でそのピーク強度も最大となり，前述の最適成長温度を裏付ける結果となっている．移動度が 300 °C で最大となったことも，この結晶性に起因するものと考えられ，改めてこの温度帯での成膜が望ましいことが示唆された．また，200 °C 以下の基板温度においても非晶質ではなく c 軸配向した ZnO 薄膜が得られたことは，今後の低温成長を目指していく上でも非常に有用な結果である．

3.2.7 ZnO 薄膜の表面観察

作製した ZnO 薄膜について，SEM により表面観察を行った．図 3.8 にその結果を示す．基板温度が 250 °C 以下の領域では，小さな粒状の結晶が観察された．十分に結晶化するに足るエネルギーが熱で供給されず，結晶核のようなものが表面に生成したものと考えられる．基板温度 300, 350 °C では，六角形の形状をした結晶が表面で観察され，結晶化に十分なエネルギーが供給されていることが分かる．また，これらの六角形の結晶形態は，ZnO の六方晶が c 軸配向している様子を示している．400 °C 以上の高温領域においては，六方晶の結晶の析出はみられるものの，これらが横に倒れたような表面となっており，ZnO が c 軸以外の配向性を持ち始めたことが窺える．これにより，粒界散乱が増し，移動度が減少したものと考えられ，電気特性や XRD 測定の結果とも一致する．

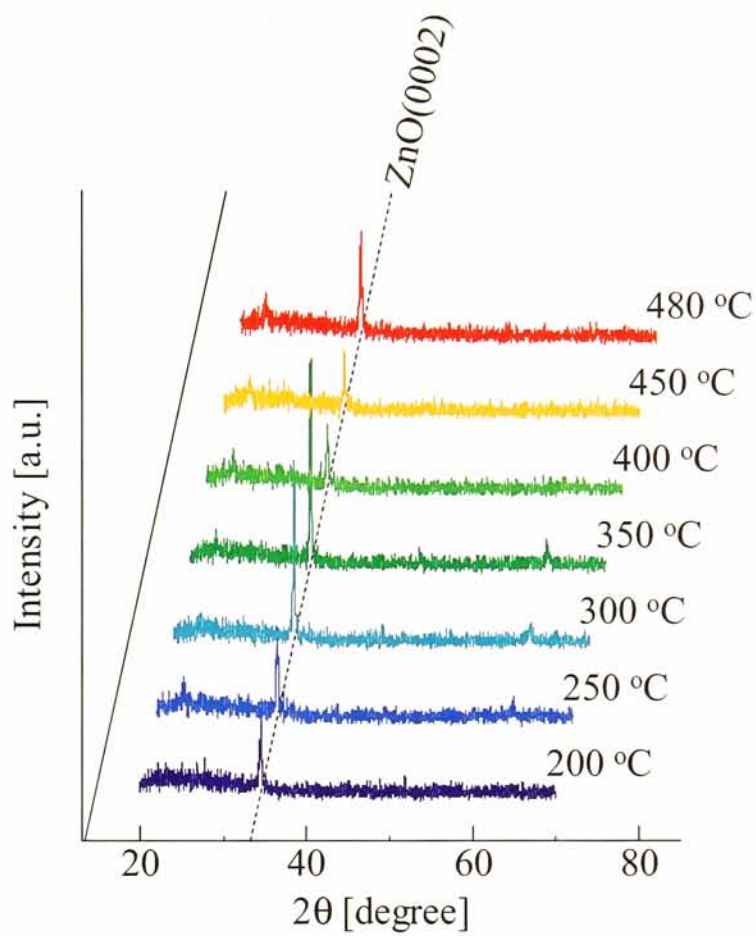


図 3.7 ZnO 薄膜の XRD 測定パターン

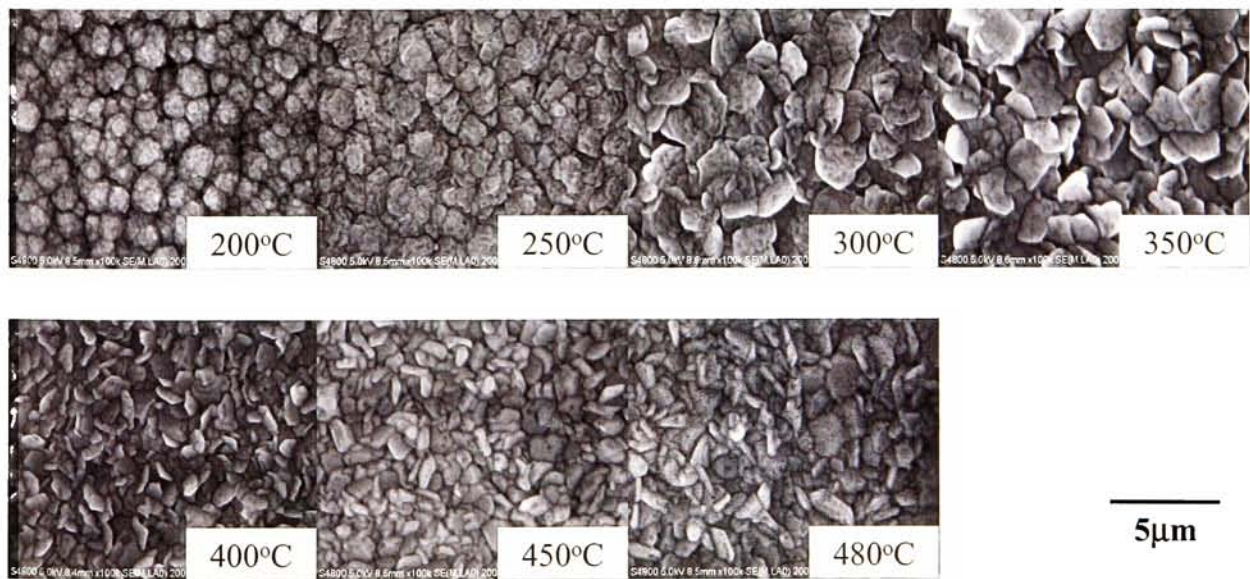
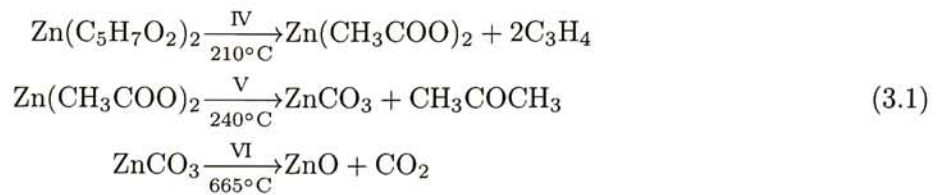


図 3.8 ZnO 薄膜の SEM による表面観察像

3.2.8 ZnO 薄膜の形成メカニズム

ZnO 薄膜の前駆体として用いた亜鉛アセチルアセトナト ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$) は、加熱によって熱分解する。図 3.9 は $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ の熱質量分析 (TG: Thermogravimetry) および示差熱分析 (DTA: Differential Thermal Analysis) のグラフである。 $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ は 143 °C まですで脱水、融解し、210 °C で酢酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) へと変化する。さらに加熱を続けていくと、240 °C で炭酸亜鉛 (ZnCO_3) となり、665 °C で酸化亜鉛 (ZnO) となる。すなわち、



の過程で熱分解している。これらのことと、ZnO 薄膜の特性を併せて考えると、240 °C 以上で分解された亜鉛の前駆体 (ZnCO_3) が、ZnO 薄膜の成長に大きく寄与しており、 ZnCO_3 が溶媒中の水などにより酸化されることで ZnO が形成されるため、これらの熱分解に十分な熱を与えることのできる基板温度 300 °C が最適な成長温度となっているのであると考えられる。

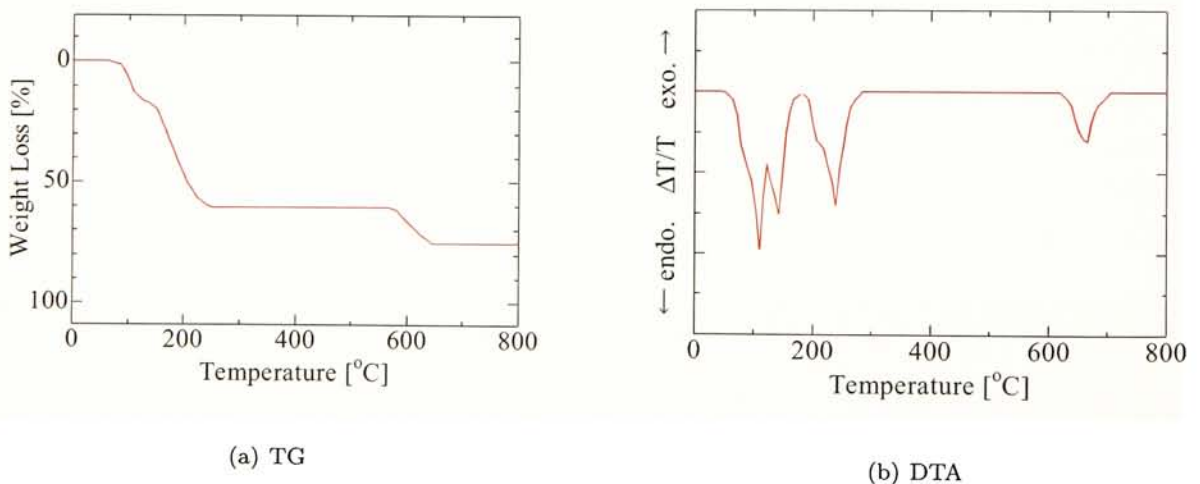


図 3.9 $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ の TG および DTA

3.2.9 Ga ドーピングの効果

これまで、ノンドープ ZnO 薄膜について述べてきた。ノンドープ ZnO 薄膜については、300 °C で成膜したもので、可視光透過率概ね 90% 以上、電気抵抗率 $2.02 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 、移動度 $8.56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $3.62 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。ところが、ZnO 薄膜を形成する場合、前駆体溶液にアンモニア (NH_3) やエチレンジアミン (EDA) などのアミン系材料を添加することで、結晶性が向上するという報告があり、^{3,49)} この ZnO 薄膜形成においても、微量の EDA を加えたところ、高い可視光透過性を備えたまま、結晶性が向上

し、ノンドープ ZnO 薄膜についても電気抵抗率 $3.05 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, 移動度 $22.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $9.09 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで電気特性の向上がみられた。

本節では、この EDA 添加による結晶性の向上に加えて、さらなる導電性向上のために Ga ドーピングを行った。ドーパントの選定には ZnO 薄膜で報告されている Al, Ga, In などのドーパントのうち、1)ITO の代替を目指すことから In を使用しないこと、2)Al ドープの ZnO では、低抵抗な膜が得られているものの、高温成膜が必要なものが多いこと、3)ZnO の最適な成膜温度である 300°C 付近で、ZnO と同様に最適に成長する Ga の前駆体があることなどから、Ga を選定した。Ga のドーピングによって、結晶性、光学的特性を維持したままキャリア密度を増加させることが可能であった。図 3.10 は ZnO:Ga 薄膜の成長に利用した溶液中の Ga 濃度と ZnO:Ga 薄膜の電気抵抗率を示す。Ga 濃度が 6% のとき、電気抵抗率は $2.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ まで低下する。 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ のオーダーには到達しなかったものの、これは大気雰囲気下かつ比較的低温で成膜した ZnO における最高水準の値である。Ga によるキャリア密度の増加は、Ga 濃度がおおよそ 6~10% ままで飽和し (図 3.11 (b)), それ以上 Ga 濃度の濃い原料溶液を用いても、それ以上キャリア密度は増加しない。一方で、原料溶液中の Ga 濃度によって ZnO:Ga 薄膜の移動度は単調に減少するため (図 3.11 (a)), 6% を超える Ga ドーピングは結果として抵抗率の増大を招いている。

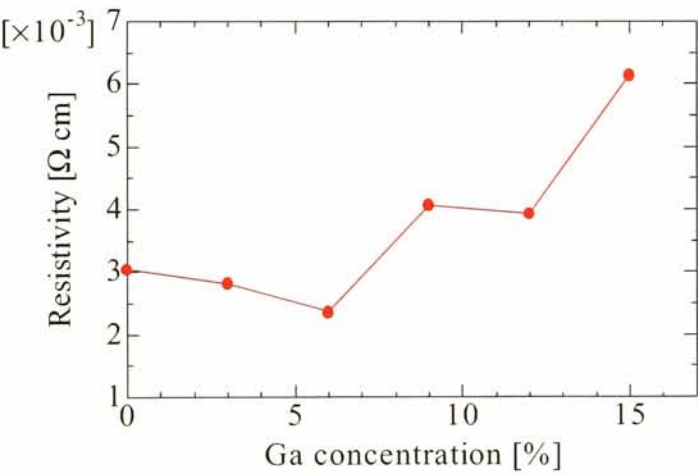


図 3.10 ZnO 薄膜の Ga ドーピングによる電気抵抗率の変化

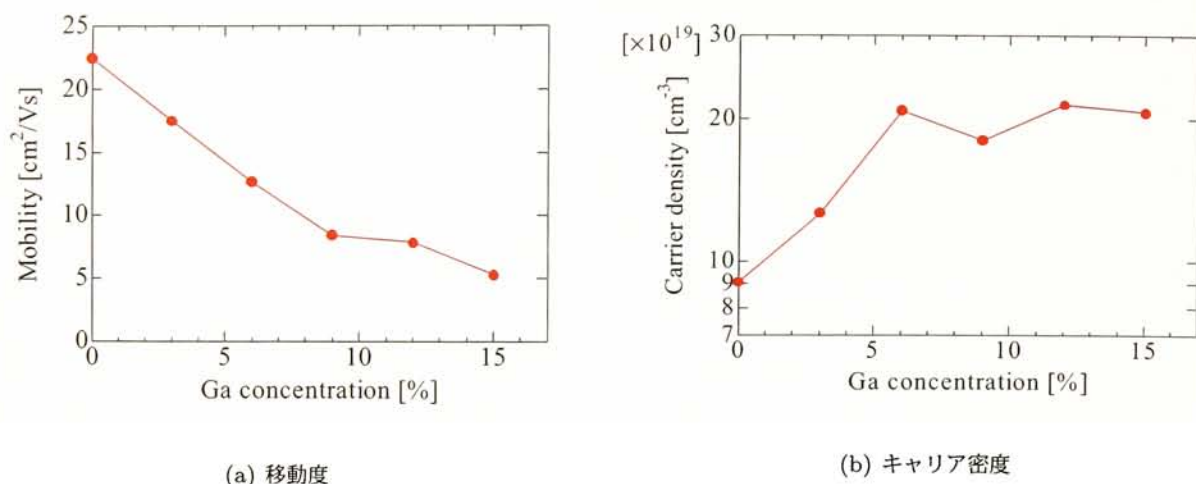


図 3.11 ZnO:Ga 薄膜の移動度・キャリア密度の Ga 添加量依存性

3.3 酸化インジウム錫薄膜の作製

酸化インジウム錫 (ITO) は、現在最も広く透明導電膜として用いられている材料である。3.75 eV のバンドギャップを有する半導体である In_2O_3 に Sn をドープして高い電気伝導率を実現している。この Sn ドープは結晶格子中の 3 価の In イオンの格子点に 4 価の Sn イオンが置換することにより、Sn が 5s 電子を 1 個放出し、ドナー準位を形成することによる。ITO は主としてスパッタ法で成膜され、 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 以下の抵抗率を有するものも報告されている。可視光透過性や導電性だけでなく、加工性の高さなどもデバイスに広く用いられている理由の 1 つである。ディスプレイや太陽電池の需要の高まりとともにレアメタルであるインジウムのコスト上昇と安定供給が問題となっているが、ここ数年は価格も安定している。

3.3.1 実験条件

ITO 薄膜の前駆体には濃度 0.02 M のインジウムアセチルアセトナト ($\text{In}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$) (図 3.12 (a)) および濃度 0.002 M のスズ (II) アセテート ($\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) (図 3.12 (b)) を用いた。メタノールと超純水に微量の塩酸を加えたもの (90:9:1) を溶媒とした。窒素をキャリアガスおよび希釈ガスに用い、流量はそれぞれ 3 L/min, 2 L/min とした。基板温度は、原料の熱分解に必要な温度付近から装置構成及びガラス基板の制約のため 450 °C 付近までの間で最適化した。基板移動速度は、概ね数百 nm の膜が成長する 5.0 mm/min とした。詳細は表 3.2 に示す。

3.3.2 ITO 薄膜の成膜速度

ZnO 薄膜の場合と同様に、図 3.13 に示すように、作製した ITO 薄膜は、低温領域では、成膜速度が遅く膜厚が薄いものの、温度上昇とともに成膜速度も増加し、400 °C 付近で膜厚が最大となる。その後、今度は温度上昇とともに成膜速度が低下し、膜厚が薄くなっていく。ZnO 成膜の議論に倣えば、成膜速度から

表 3.2 ITO 薄膜作製の条件

In Source	$\text{In}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ 0.020 M
Dopant	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 0.002M
Solvent	Methanol + H_2O + HCl (90:9:1)
Carrier Gas	N_2 3 L/min
Dilution Gas	N_2 2 L/min
Scan Speed	5.0 mm/min
Substrate	Glass $25 \times 25 \text{ mm}^2$
Substrate Temperature	$300 \sim ^\circ\text{C}$
Nozzle Temperature	$100 ^\circ\text{C}$

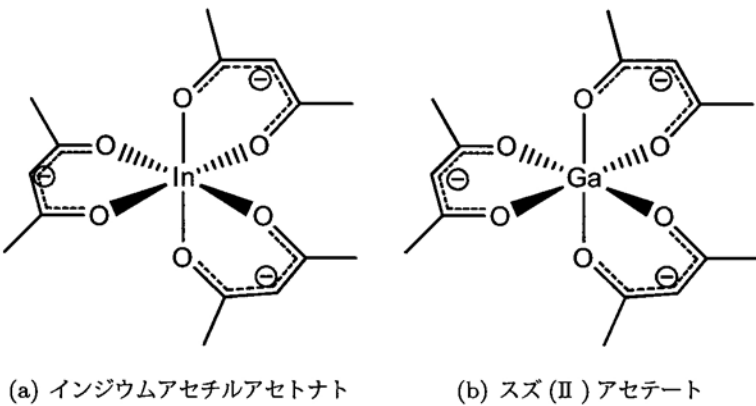


図 3.12 ITO 薄膜形成に用いた前駆体

は $400 ^\circ\text{C}$ が最適温度と考えられる. このように, ITO 薄膜の成膜速度から, ITO 薄膜も CVD プロセスによって成長していることが示唆された. 一方で, $375 ^\circ\text{C}$ 付近で一度膜厚が減少している. この点については, ITO 薄膜形成に用いた前駆体の熱分解の過程や, ITO 薄膜の XRD・SEM 観察の結果を踏まえてこの後議論していく.

3.3.3 ITO 薄膜の電気抵抗率

図 3.14 は, 作製した ITO 薄膜の電気抵抗率の基板温度依存性を示したものである. こちらは, ZnO 薄膜の場合と異なり, 基板温度上昇とともに単調に低下し, $450 ^\circ\text{C}$ で, 電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ まで低下し続ける. このことについては, 後述する In_2O_3 の成長機構と SnO_2 の成長機構の温度差が影響しており, スズ濃度が大きく変化していることが大きな原因であると考えられる. すなわち, 成膜温度が上昇するにつれて, ITO 膜中に取り込まれる Sn 濃度が上昇し, 電気特性を良好にしたことが予測される. 図 3.16 は作製した ITO 薄膜の赤外領域における透過率を示したものである. 赤外領域における吸収は自由電子の運動に起因しており, キャリア密度と深い相関がある. 高温で成膜した ITO 薄膜ほど赤外領域にでの吸収が大きく透過率が低下しており, キャリア密度の増加すなわち Sn 濃度の上昇を示している.

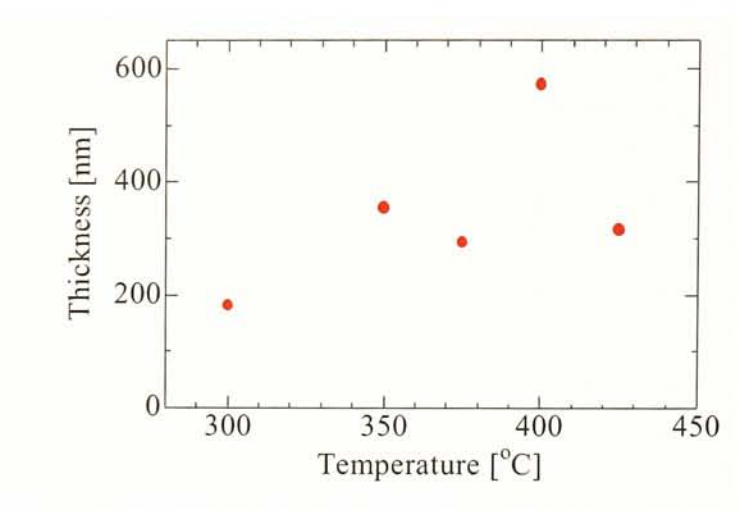


図 3.13 ITO 薄膜の成膜速度の基板温度依存性

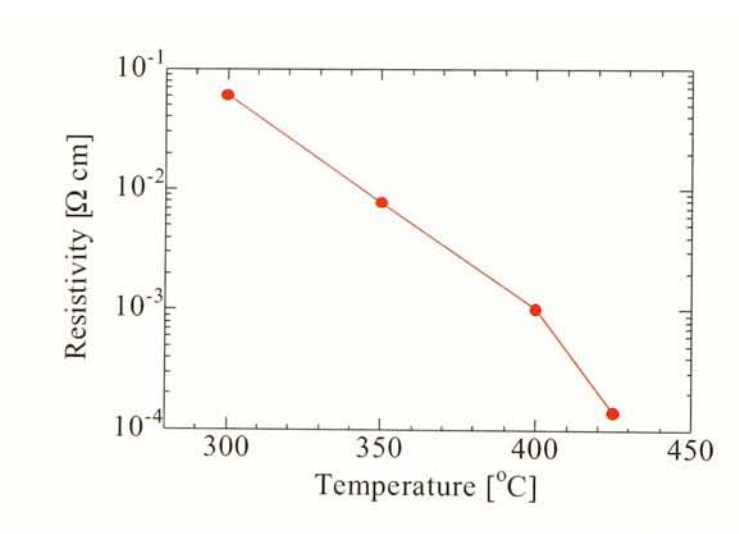


図 3.14 ITO 薄膜の抵抗率の基板温度依存性

本来であれば、ノンドープの In_2O_3 についてその電気特性を評価したうえで、Sn のドーピング量や温度との関係をさらに評価していくべきであるが、本研究では、 In_2O_3 の物性ではなく ITO のデバイス応用を考えて成膜を行ったため、良好な電気抵抗率ならびに可視光透過率が得られることを目指した。

3.3.4 ITO 薄膜の光学特性

それぞれの薄膜の透過スペクトルを図 3.17 に示す。全ての成長温度で成膜した薄膜において、ガラス基板に由来すると考えられる 320 nm 付近の吸収端と、可視光領域における概ね 85% 以上の高い透過率が確認された。このように、超音波噴霧法で作製した ITO 薄膜は透明導電膜として使用するのに優れた光学特性を有しているといえる。

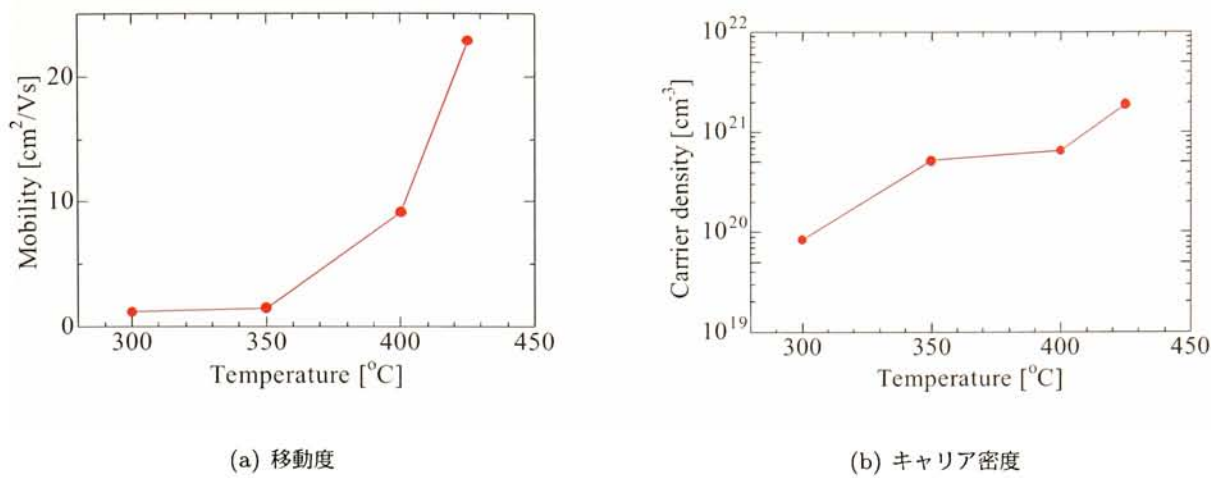


図 3.15 ITO 薄膜の移動度・キャリア密度の基板温度依存性

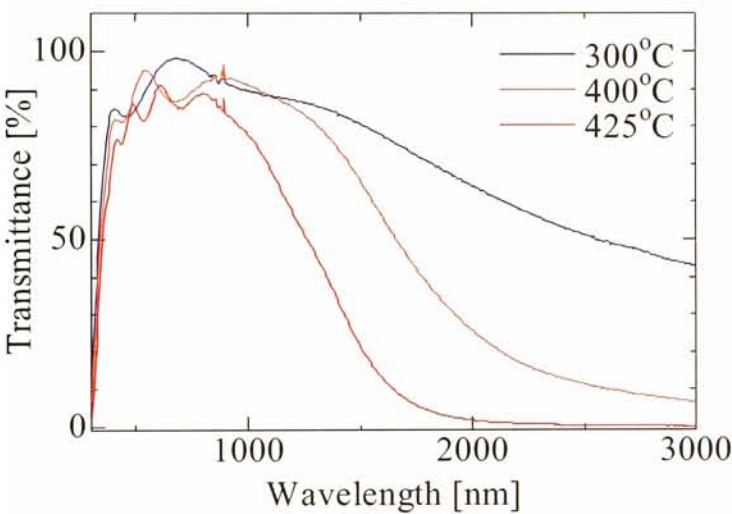


図 3.16 ITO 薄膜の赤外領域における透過率

3.3.5 ITO 薄膜の形成メカニズム

ZnO 薄膜では、前駆体である亜鉛アセチルアセトナトの熱分解過程と成長温度に深い関係がみられた。特に炭酸亜鉛が薄膜成長に大きく寄与していることが分かった。そこで、同様に ITO 薄膜形成に用いた前駆体の熱分解過程について調べた。ITO 薄膜の前駆体として用いたインジウムアセチルアセトナト ($\text{In}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$) の熱分解過程は、図 3.18 から 188 $^{\circ}\text{C}$ までで脱水 融解し、196 $^{\circ}\text{C}$ で酢酸亜鉛

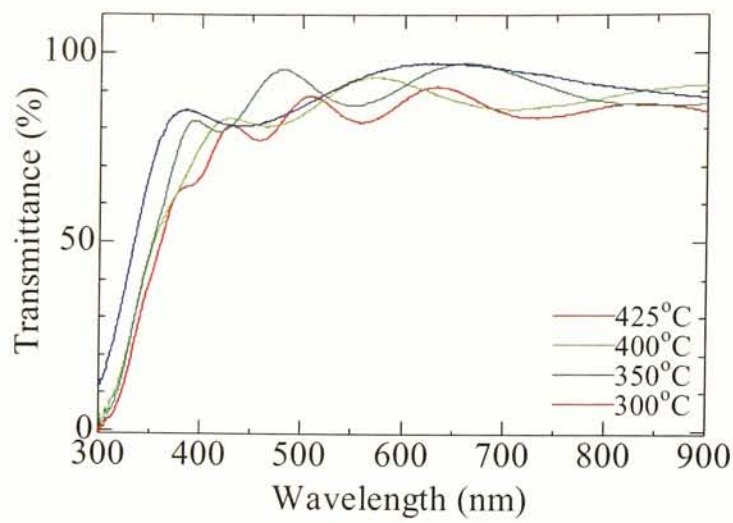
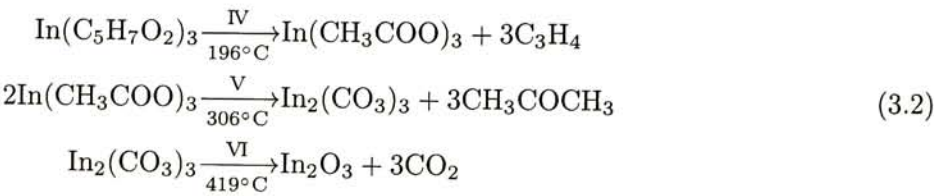


図 3.17 ITO 薄膜の可視光透過率

(Zn(CH₃COO)₂) へと変化した後, 306 °C で炭酸インジウム (In₂(CO₃)₃) となる. すなわち,



の過程で熱分解が進む. ZnO 薄膜形成のプロセスに倣えば, 306 °C 以上で炭酸インジウムとなった前駆体が溶媒に含まれるの水の影響を得て In₂O₃ になることが考えられるため, インジウムアセチルアセトナトの熱分解過程から推察される In₂O₃ の最適温度は 350 °C 程度である. ところが, ZnO 薄膜の場合と異なり, インジウムアセチルアセトナトは炭酸インジウムへの熱分解と比較的近い 419 °C で熱エネルギーのみにより In₂O₃ へと変化する. そのため, In₂O₃ 形成への過程がより複雑なものとなり, 425 °C 以上の温度帯では, 炭酸インジウムと溶媒の効果による In₂O₃ と熱分解のみによる In₂O₃ が混成されていると考えられる. 加えて, ITO 薄膜には比較的高濃度で Sn を含むために, Sn の前駆体の熱分解をも考慮する必要があり, In₂O₃ の最適温度だけでは語ることができない. これらを総合的に考えると, 図 3.13 でみられた温度依存性は, 図 3.19 のように複数の CVD プロセスを合算したものと考えられる. CVD プロセスに最適な温度帯で成長した薄膜は, 一般的に電気特性や結晶性も良好であることが多いため, 前駆体を含め同一の温度帯で最適に成長する条件を揃えることが, さらなる ITO 薄膜の特性向上につながると考えられる.

3.3.6 ITO 薄膜の結晶構造

図 3.20 に基板温度ごとの ITO 薄膜の X 線回折パターンを示す. 図 3.20 中の X 線回折パターンについては, In₂O₃(400) 以外の様々な面からのピークもみられるが, スパッタ等の一般的な手法で作製された

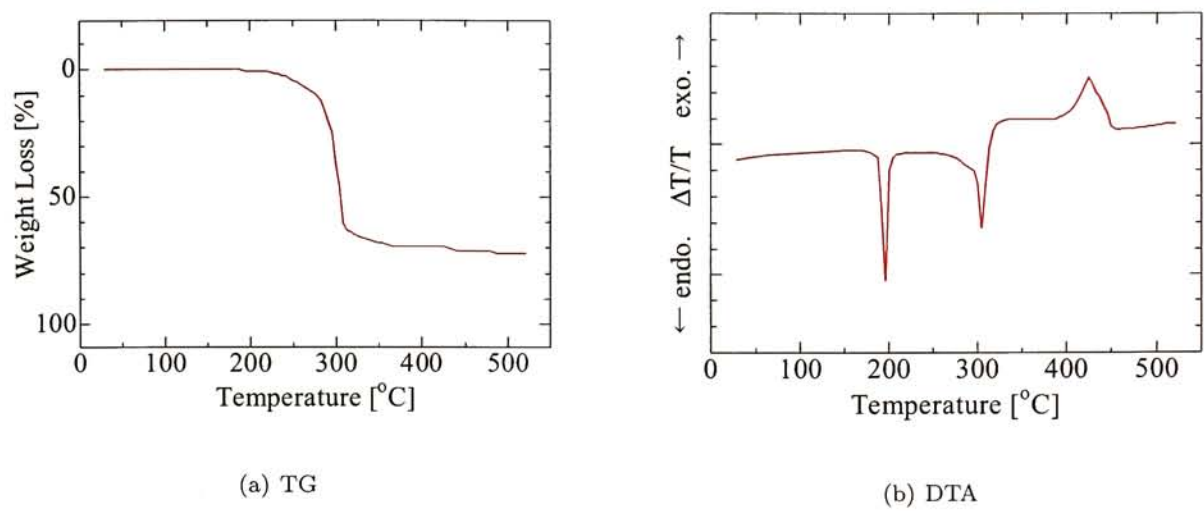


図 3.18 $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ の TG および DTA

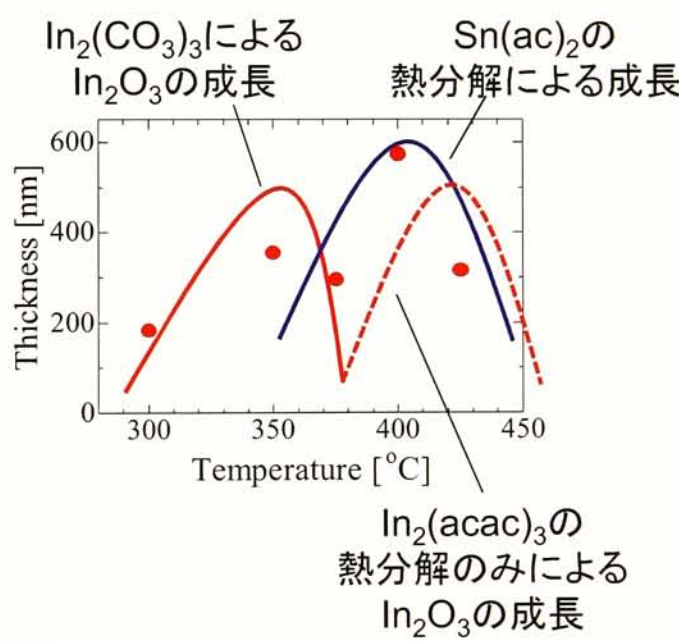


図 3.19 ITO 薄膜の成膜プロセスの温度依存性の考察

ITO と同様の X 線回折パターンが観察されており、ガラス基板上に一般的な ITO 薄膜が超音波噴霧法で作製できたことが分かる。

3.3.5 節で述べたインジウムアセチルアセトナトの熱分解プロセスと併せて考えると、350 °C で強いピークを持つ $\text{In}_2\text{O}_3(400)$ のピークは、306 °C までで熱分解された炭酸インジウムによって成長した In_2O_3 に由来するものである。アセチルアセトナト錯体から炭酸錯体を経て酸化物となる過程では、 ZnO では (0002), In_2O_3 では (400) と非晶質の基板上でもある程度の配向性をもって成長することが示唆される。

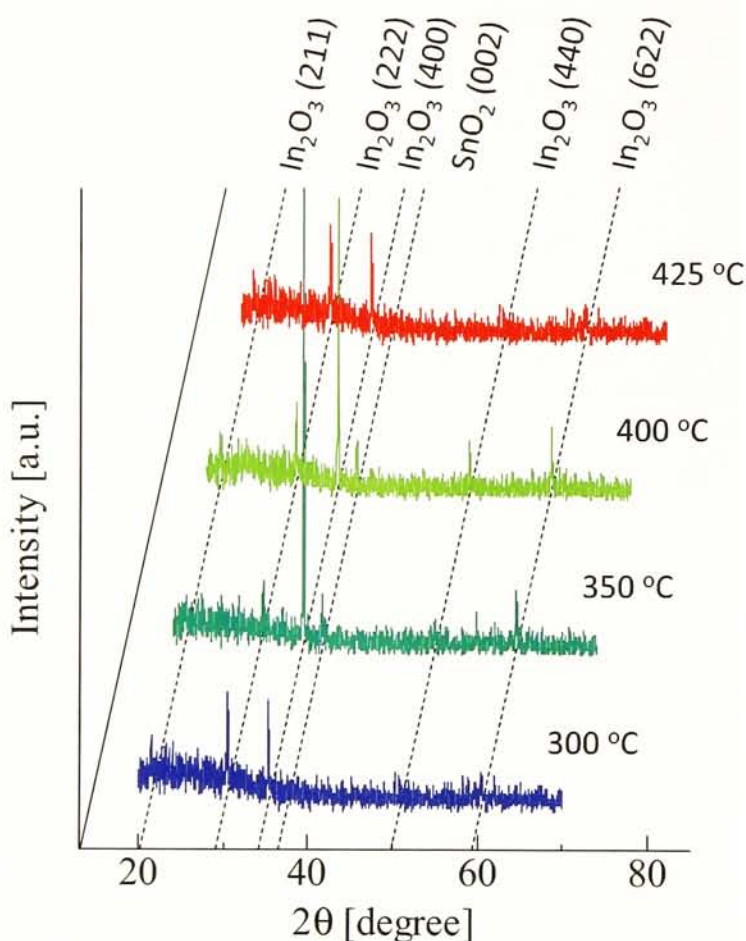


図 3.20 ITO 薄膜の XRD 測定パターン

3.3.7 ITO 薄膜の表面観察

作製した ITO 薄膜について, SEM により表面観察を行った. 図 3.21 にその結果を示す. 基板温度が 400 °C 以下の領域では, 平坦な表面上に微小な粒状の結晶が観察された. これは, これまでの結果から炭酸インジウムから成長した In_2O_3 であると考えられる. 基板温度 425 °C 以上では, 三角形や六角形の形状をした結晶が表面で観察され, 結晶化に十分なエネルギーが供給されていることが分かる. このように熱分解過程や電気特性, XRD 測定から推察される表面の形状が観察された.

3.4 原料溶液への添加剤の効果

ZnO 薄膜の原料溶液にアミン系の添加剤を加えると, ZnO 薄膜の特性が向上する傾向がみられた. 一方, ITO の場合は, アミン系の添加剤では効果はないものの, 塩酸などの酸を加えることで, 成長速度や薄膜の特性に改善がみられた. ZnO には, 成膜した ZnO が溶けてしまうため, 酸を加えることの効果は分か

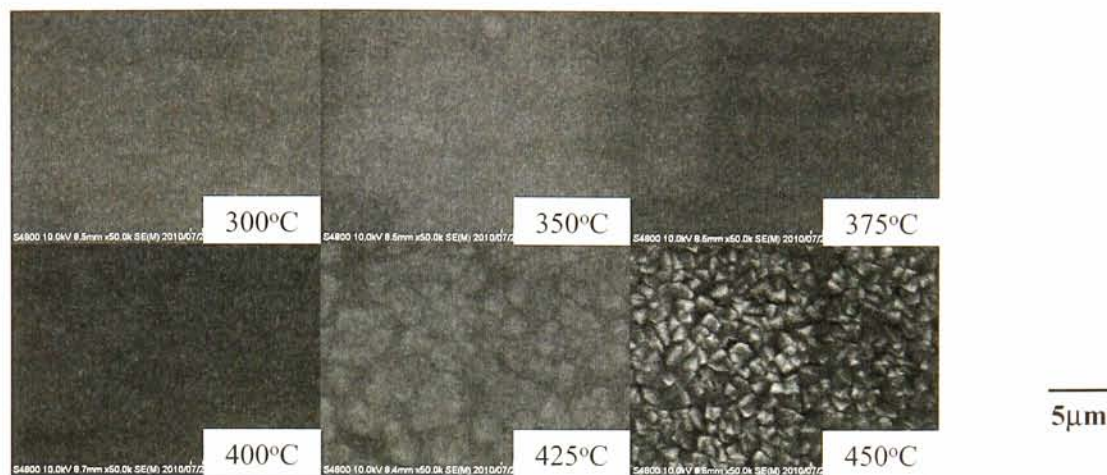


図 3.21 ITO 薄膜の SEM による表面観察像

らないが、いずれにせよ溶液の状態が成膜に大きく影響しているのは事実である。ここでは、その効果について考察する。

例えば、ノンドープの ZnO の場合、添加剤無しで電気抵抗率 $2.02 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 、移動度 $8.56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $3.62 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電気特性を有する薄膜が得られるが、エチレンジアミン (EDA) を添加した場合、光学特性はそのままで結晶性が向上し、電気抵抗率 $3.05 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、移動度 $22.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $9.09 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで電気特性の向上がみられた。

添加剤が溶液内部の状態にどのように影響しているか調べるため、前駆体溶液の質量分析 (MS: Mass Spectrometry) を行った。図 3.22 は ITO 前駆体溶液のマスペクトルである。前駆体溶液に塩酸を加えない場合は、質量数が 373 で最も強いピークを示したほか、313 や 435 でも強いピークを示している。ところが、塩酸を加えた溶液では質量数が 313 でほぼ単一のピークが得られており、明らかな差が見て取れる。この 313 のピーク付近を拡大してみると、図 3.23 (a) に示すように、インジウムアセチルアセトナトイオン (図 3.23 (b)) に由来するマスペクトルが得られており、前駆体溶液が塩酸によってイオン化したインジウムアセチルアセトナトのみの均一の状態を生み出し、その結果、薄膜成長に影響を与えたと考えられる。

同様に ZnO の前駆体溶液のマスペクトルを図 3.24 に示す。ZnO の前駆体溶液からは様々なフラグメントイオンによると思われるピークが観察されたものの、特にいずれの溶液でも最大強度が得られた質量数が 261 付近を拡大してみると、図 3.25 (a) に示すように、測定の際にイオン化して質量数が 1 ずれているものの、亜鉛アセチルアセトナト (図 3.25 (b)) に由来するマスペクトルが得られており、主として亜鉛アセチルアセトナトのまま存在していることが分かる。加えて、質量数が 321 付近を拡大してみると、図 3.26 (a) に示すように、測定の際にイオン化して質量数が 1 ずれているものの、亜鉛アセチルアセトナトエチレンジアミン (図 3.26 (b)) に由来するマスペクトルが得られており、主として EDA を加えることによってこの強度が増加しており、これが ZnO 薄膜形成へ影響を及ぼしていると考えられる。

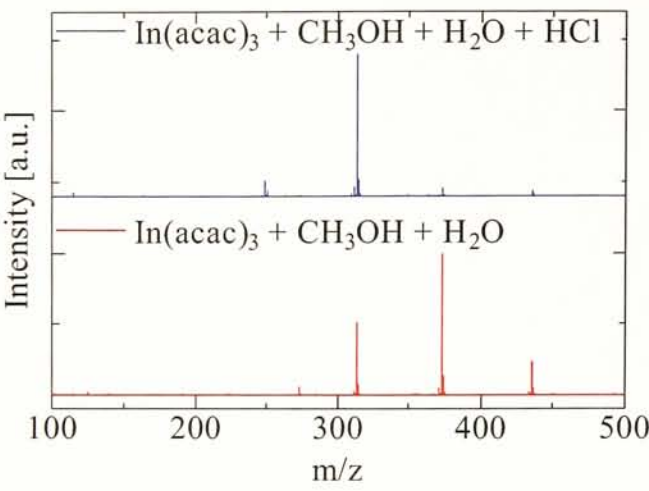
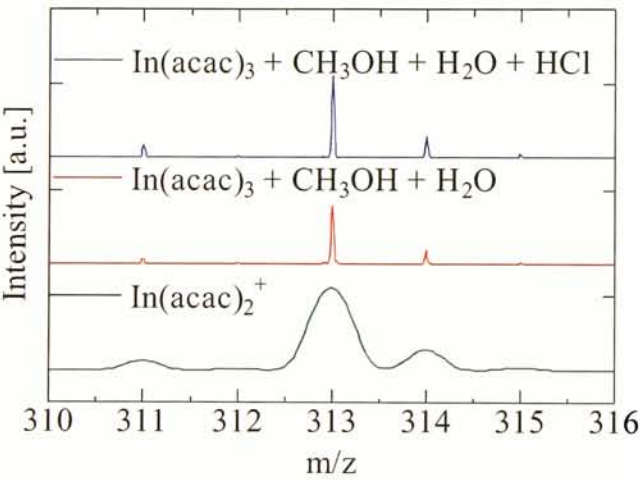
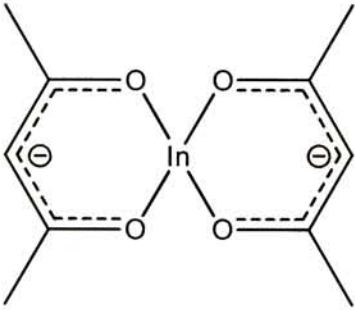


図 3.22 ITO 前駆体溶液のマススペクトル



(a) ITO 前駆体溶液のマススペクトルの拡大 (質量数 313 付近)



(b) インジウムアセチルアセトナトイオン

図 3.23 ITO 前駆体溶液のマススペクトルの拡大とインジウムアセチルアセトナトイオン

3.5 まとめ

本章では、透明導電膜として酸化亜鉛および酸化インジウムスズの成膜とその薄膜の特性について記した。超音波噴霧法で作製した酸化亜鉛および酸化インジウムスズは高い透明性と電気伝導性を併せ持っており、大気圧下で成膜したにも関わらず、デバイス応用に足る特性を示した。また、前駆体がどのような反応を経て酸化物へと変化しているかについても説明し、溶液に加える添加剤の効果についても明らかにした。

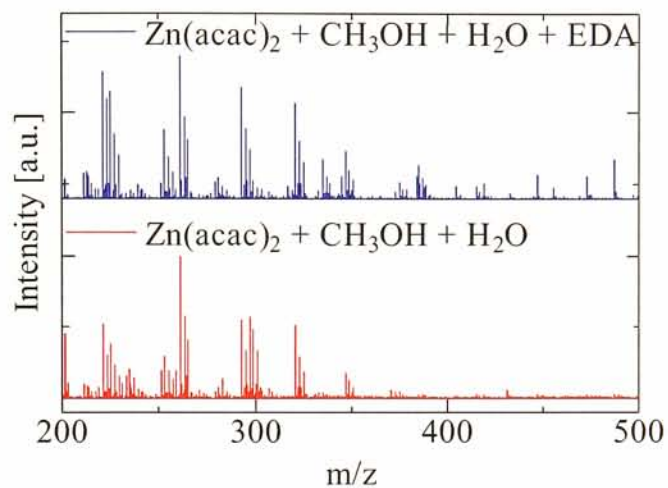
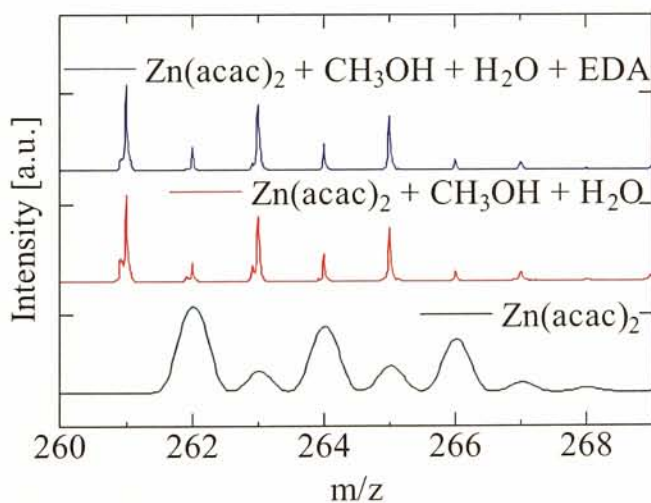
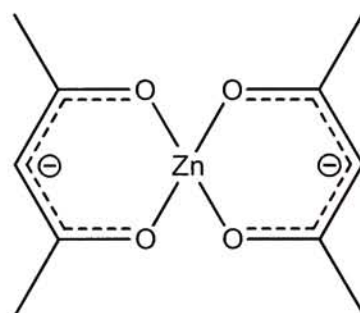


図 3.24 ZnO 前駆体溶液のマスペクトル

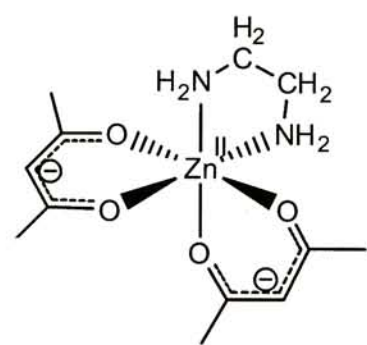
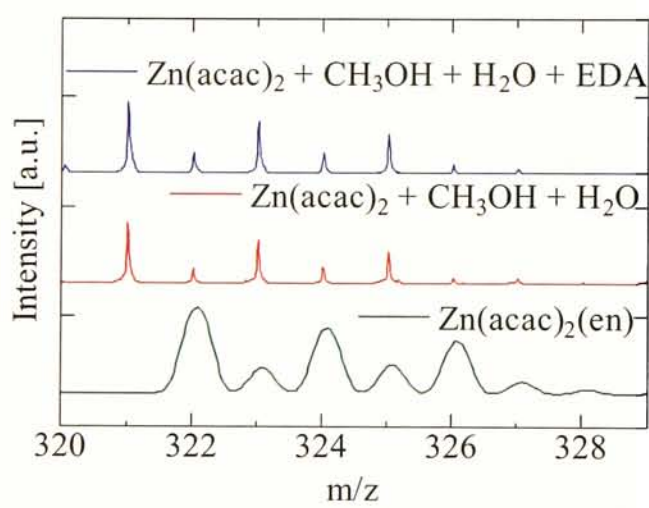


(a) ZnO 前駆体溶液のマスペクトルの拡大 (質量数 313 付近)



(b) 亜鉛アセチルアセトナト

図 3.25 ZnO 前駆体溶液のマスペクトルの拡大と亜鉛アセチルアセトナト



(b) 亜鉛アセチルアセトナトエチレンジアミン

(a) ZnO 前駆体溶液のマススペクトルの拡大 (質量数 313 付近)

図 3.26 ZnO 前駆体溶液のマススペクトルの拡大と亜鉛アセチルアセトナトエチレンジアミン

参考文献

3. 1) 松本 正一 編著: 電子ディスプレイ (オーム社, 1995).
3. 2) T. P. Brody, J. A. Asars, and G. D. Dixon: *IEEE Trans. Electron Devices* **20** (1973) 995.
3. 3) P. G. L. Comber, W. E. Spear, and A. Ghaith: *Electro. Lett.* **15** (1979) 179.
3. 4) 内池 平樹, 御子柴 茂生 共著: プラズマディスプレイのすべて 大型壁掛けテレビの本命 (工業調査会, 1997).
3. 5) 篠田 傳: 電子情報通信学会誌 **81** (1998) 275.
3. 6) 内池 平樹: *OPTRONICS* **10** (1998) 132.
3. 7) T. Wakimoto, R. Murayama, K. Nagayama, Y. Okuda, H. Nakada, and T. Kusumoto: Digest of 1996 SID International Symposium (1996) 849.
3. 8) C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto: Digest of 1997 SID International Symposium (1997) 1073.
3. 9) 濱川 圭弘, 桑野 幸徳 編集: 太陽エネルギー工学 太陽電池 アドバンストエレクトロニクスシリーズ 1-3 (培風館, 1994)
- 3.10)
- 3.11)
- 3.12) Peter Grosse 著, 金原 繁 監訳, 水橋 衛 訳: 電子物性の基礎 (オーム社, 1992).
- 3.13) 水野 博之 著, 堂山 昌男, 小川 恵一, 北田 正弘 監修: オプトエレクトロニクス 光デバイス入門 (内田老鶴圃, 1997).
- 3.14) M. Mizuhashi: *Thin Solid Films* **70** (1980) 91.
- 3.15) C. A. Pan and T. P. Ma: *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 163.
- 3.16) N. S. Murty, G. K. Bhagavat, and S. R. Jawalekar: *Thin Solid Films* **92** (1982) 347.
- 3.17) R. Banerjee and D. Das: *Thin Solid Films* **149** (1987) 291.
- 3.18) T. Minami, H. Nanto, and S. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 958.
- 3.19) 南 内嗣: 応用物理 **61** (1992) 1255.
- 3.20) K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, and C. Balasubramanian: *Phys. Stat. Sol. (a)* **143** (1994) 85.
- 3.21) K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass: *J. Crystal Growth* **147** (1995) 355.
- 3.22) M. Labeau, V. Reboux, V. Dhahri, and J. C. Joubert: *Thin Solid Films* **136** (1986) 257.
- 3.23) N. Miyata, K. Miyake, and S. Nao: *Thin Solid Films* **136** (1979) 257.
- 3.24) N. Miyata, K. Miyake, K. Koga, and T. Fukushima: *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 918.
- 3.25) J. W. Lee and C. H. Lee: *J. Supercritical Fluids* **55** (2010) 252.
- 3.26) T. Shibuya, M. Yoshinaka, Y. Shimane, F. Utsuno, K. Yano, K. Inoue, E. Ikenaga, J. J. Kim, S. Ueda, M. Obata, and K. Kobayashi: *Thin Solid Films* **518** (2010) 3008.
- 3.27) H. J. J. V. Boort and R. Groth: *Philips Tech. Rev.* **29** (1968) 17.
- 3.28) H. Kaneko and K. Miyake: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 3629.
- 3.29) H. Randhawa, M. D. Matthews, and R. F. Bunshah: *Thin Solid Films* **83** (1981) 267.

- 3.30) E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K. L. Chopra: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 1615.
- 3.31) S. Major, A. Banerjee, and K. L. Chopra: *Thin Solid Films* **108** (1983) 333.
- 3.32) 林 篤, 光井 彰: 月刊ディスプレイ **3** (1998) 11.
- 3.33) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) L280.
- 3.34) T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) L781.
- 3.35) T. Minami, K. Oohashi, S. Takata, T. Mouri, and N. Ogawa: *Thin Solid Films* **193-194** (1990) 721.
- 3.36) Y. -Y. Liu, Y. -Z. Yuan, X. -T. Gao, S. -S. Yan, X. -Z. Cao, and G. -X. Wei: *Mater. Lett.* **61** (2007) 4463.
- 3.37) G. Fu, H. Xu, S. Wang, W. Yu, W. Sun, and L. Han: *Physica B* **382** (2006) 17.
- 3.38) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata: *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 958.
- 3.39) R. E. I. Schropp and A. Madan: *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2027.
- 3.40) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto: *Thin Solid Films* **517** (2008) 1037.
- 3.41) P. -Y. Lin, J. -R. Gong, P. -C. Li, T. -Y. Lin, D. -Y. Lyu, D. -Y. Lin, H. -J. Lin, T. -C. Li, K. -J. Chang, and W. -J. Lin; *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 3024.
- 3.42) D. Takamizu, Y. Nishimoto, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahata, T. Onuma, T. Tanabe, H. Takasu, M. Kawasaki, and S. F. Chichibu: *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 063502.
- 3.43) H. Matsui and H. Tabata: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 143109.
- 3.44) S. Heinze, A. Krtischil, J. Blasing, T. Hempel, P. Veit, A. Dadgar, J. Christen, and A. Krost: *J. Cryst. Growth* **308** (2007) 170.
- 3.45) J. Song, I. -J. Park, and K. -H. Yoon: *J. Korean Phys. Soc.* **29** (1996) 219.
- 3.46) M. J. Alam and D. C. Cameron: *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001) 1642.
- 3.47) V. Fathollahi and M. M. Amini: *Mater. Lett.* **50** (2001) 235.
- 3.48) W. Tang and D. C. Cameron: *Thin Solid Films* **238** (1994) 87.
- 3.49) 亀山 直季: 京都大学大学院 工学研究科 修士論文 (2010).

第4章

超音波噴霧法による有機半導体薄膜の作製

4.1 はじめに

前章では、超音波噴霧法による透明導電性酸化物の作製について述べた。従来から、超音波噴霧法による酸化物半導体の成膜は報告されており、透明導電性酸化物もその中の一つと考えることができる。

しかしながら、酸化物半導体以外にその応用を試みた例はなく、超音波噴霧法による可能性を広げるためには、その材料適用範囲が広がることは大切である。そこで本章では、超音波噴霧法により有機半導体薄膜を作製することを目的とし、その適用可能性と、酸化物半導体との成膜プロセスの類似点、相違点について述べる。

4.2 水分散系透明導電性高分子の薄膜形成

有機材料といっても様々であり、超音波噴霧法に欠かせない、溶媒への溶解性だけをとっても多種多様である。そこで、まず超音波噴霧法の適用可能性をみるため、水分散系の材料へ適用することを試みた。従来の酸化物半導体薄膜の形成において、水またはメタノールもしくはその混合溶媒は、原料溶液の中心として用いられており、酸化物半導体薄膜の形成によって得られた知見を基に応用することを有機薄膜形成への第一歩としたいと考えた。

4.2.1 水分散系透明導電性高分子 PEDOT:PSS

図 4.1 は、poly(3,4ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) の分子構造図である。この分子は、鎖状の PSS に細分化された PEDOT が付加された構造をしており、PSS が電子受容性であるために、PEDOT をあたかも正の電荷を帯びた正孔のような振る舞い、導電性を持った材料である。この材料は、通常、水に分散してあり、有機薄膜太陽電池や有機 EL デバイスの正孔輸送層、正孔注入層として利用されている。仕事関数は 5.0 eV であり、紫外光まで透過する。Dimethyl Sulfoxide(DMSO)などを添加して、さらに導電性を向上させて利用されることが多い。

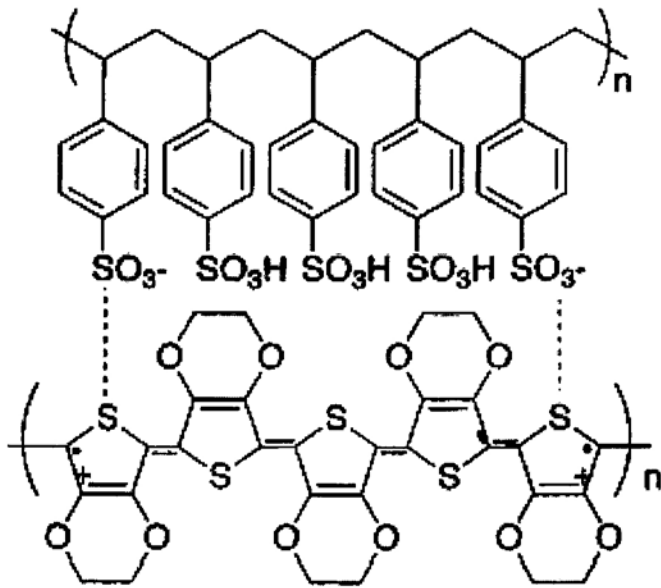


図 4.1 PEDOT:PSS の分子構造

4.2.2 成膜条件

PEDOT:PSS 薄膜の形成には、市販の PEDOT:PSS 溶液を原料とした。通常の PEDOT:PSS 溶液はスピンコート法で利用することを前提として調製されているため、溶液の濃度が濃く、超音波噴霧法で用いるには適さない。そこで、超純水で 10 倍に希釈したものを原料とした。導電性向上のため、DMSO を添加し、基板温度 100～200℃、ノズル温度 80℃、基板速度 1.5～15 mm/min で成膜した。キャリアガスおよび希釈ガスは窒素でいずれも 2 L/min の流量とした。詳細は表 4.1 に示す。

表 4.1 PEDOT:PSS 薄膜作製の条件

Source	PEDOT:PSS (Clevious PH510)
Solvent	H ₂ O
Dopant	Dymetylsulfoxide
Carrier Gas	N ₂ 2 L/min
Dilution Gas	N ₂ 2 L/min
Scan Speed	1.5～15 mm/min
Substrate	Glass 25 × 25 mm ²
Substrate Temperature	100 ～ °C
Nozzle Temperature	80 °C

4.2.3 PEDOT:PSS 薄膜の成膜速度

図 4.2 は、超音波噴霧法により作製した PEDOT:PSS 薄膜の膜厚の基板温度依存性である。PEDOT:PSS などの有機材料を成膜する場合、溶液中に膜を得ようとする材料がそのまま存在するため、基板上で溶媒が揮発し、基板に溶質だけが堆積することで膜が得られる。すなわち、前章で述べた ZnO や ITO のような CVD 反応の場合とは異なり、ミストの付着ならびに溶媒の蒸発によって薄膜が形成される。そのため成膜温度依存性ならびにその膜質は溶媒の沸点が大きく影響する。溶媒の沸点付近では、基板上へ到達するミストに含まれる溶媒が蒸発するのが遅いために、ミスト同士が凝集してしまい、キャスト法に近いようなラフネスの粗い膜が得られる。一方で、溶媒の沸点よりも十分高い温度帯では、ミストが基板に到達する以前に溶媒が蒸発してしまい、基板に到達できない溶質が増える結果成膜レートが低下を招く。図 4.2 からは、基板温度 100 °C では、温度が低く、良質な成膜が行えていないことが電気抵抗率から分かる。125 °C 以上ではほぼ同じ電気特性の膜が得られているものの 150 °C 以上では急激に成膜レートが低下していることから、125 °C ~ 150 °C が最適温度であるといえる。

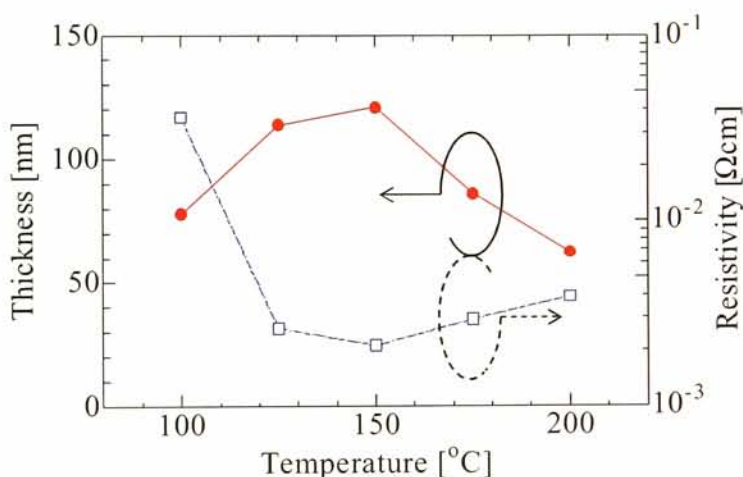


図 4.2 PEDOT:PSS 薄膜の膜厚と電気抵抗率の基板温度依存性

図 4.3 に示すように、PEDOT:PSS 薄膜の膜厚は、基板の移動速度の逆数に比例する。酸化物とは異なるプロセスではあるものの、酸化物の場合と同様に超音波噴霧法では、基板の移動速度を変化させるだけで容易に膜厚を制御することが可能である。スピンコート法の場合も、図 4.4 に示すように、回転速度で膜厚を容易に制御可能であるが、その幅は狭い。

また、原料溶液の濃度によっても膜厚を制御できるため、基板速度と合わせて制御性良く所望の膜厚の薄膜が得られるだけでなく、厚膜への応用にも展開が可能である。

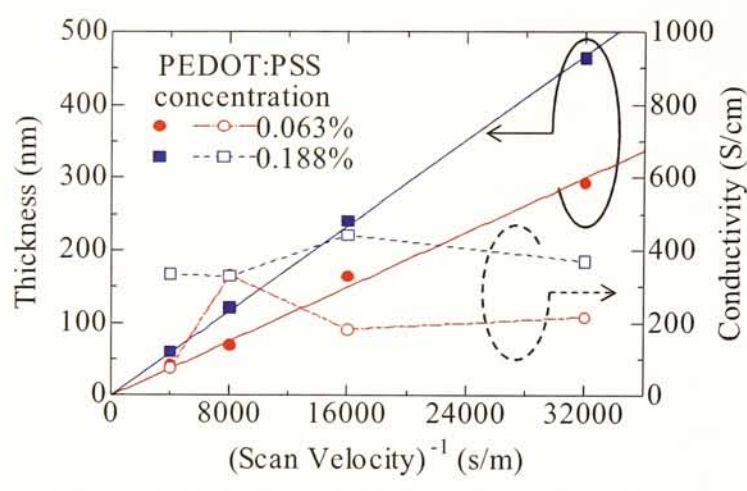


図 4.3 PEDOT:PSS 薄膜の膜厚と導電率の基板移動速度依存性 (超音波噴霧法)

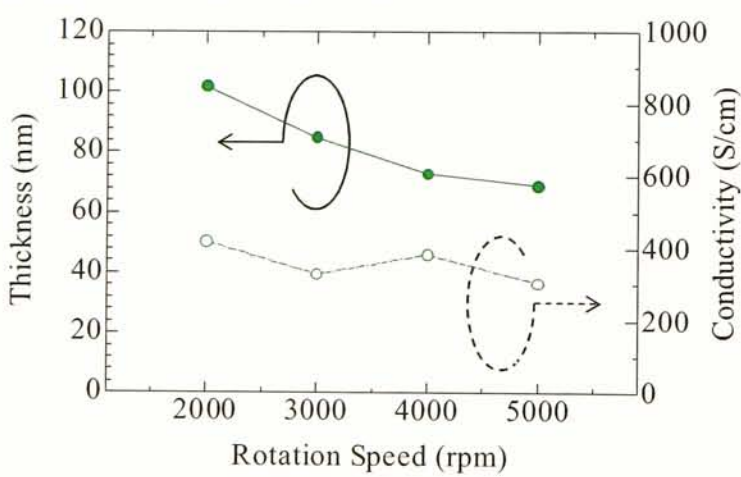


図 4.4 PEDOT:PSS 薄膜の膜厚と導電率の回転速度依存性 (スピコート法)

4.2.4 PEDOT:PSS 薄膜の電気伝導性

図 4.2 中の青線は、PEDOT:PSS 薄膜の電気抵抗率である。ミストの付着ならびに溶媒の蒸発によって薄膜が形成されるため、溶媒の沸点は成膜温度に大きく影響することは前述したとおりであるが、溶媒の沸点付近で成膜を行った場合、基板上へ到達するミストに含まれる溶媒が蒸発するのが遅いために、ミスト同士が凝集してしまい、キャスト法に近いようなラフネスの粗い膜が得られる。そのため、膜中にも原料の濃度の濃い部分と薄い部分が出てしまう。結果的に良質な薄膜が得られていないことは基板温度が 100℃ の場合の電気抵抗率から分かる。

基板温度によって、溶媒の揮発の速度がミストの凝集を起こしえないとき、PEDOT:PSS 薄膜の抵抗

率は同じ水準である。しかしながら、高温域では、成長レートが低下することを併せて考えれば、125～150°C が最適温度であると考えられる。

また、図 4.3 , 図 4.4 から分かるように、超音波噴霧法により作製した PEDOT:PSS 薄膜は、従来のスピコート法で形成した PEDOT:PSS 薄膜と同等以上の電気伝導率を示した。これらの値は、DMSO を添加した時の PEDOT:PSS の導電率とされる値と同様であり、超音波噴霧法により PEDOT:PSS の薄膜が形成されたことを示す。

4.2.5 PEDOT:PSS 薄膜の光学特性

超音波噴霧法により作製した PEDOT:PSS 薄膜の透過スペクトルを図 4.5 に示す。本測定では、PEDOT:PSS の仕事関数から吸収端が 240nm 付近にあると考えられるため、石英基板上に PEDOT:PSS 薄膜を形成したものをを用いた。いずれの膜厚の薄膜においても 240 nm に吸収端をもつことが分かり、PEDOT:PSS の吸収に起因して、膜厚に依存する可視光透過性を示した。一般的に、有機薄膜太陽電池などデバイス応用に用いられる PEDOT:PSS 薄膜は厚さ 100 nm 以下であり、デバイス応用に問題の無い性能であるといえる。

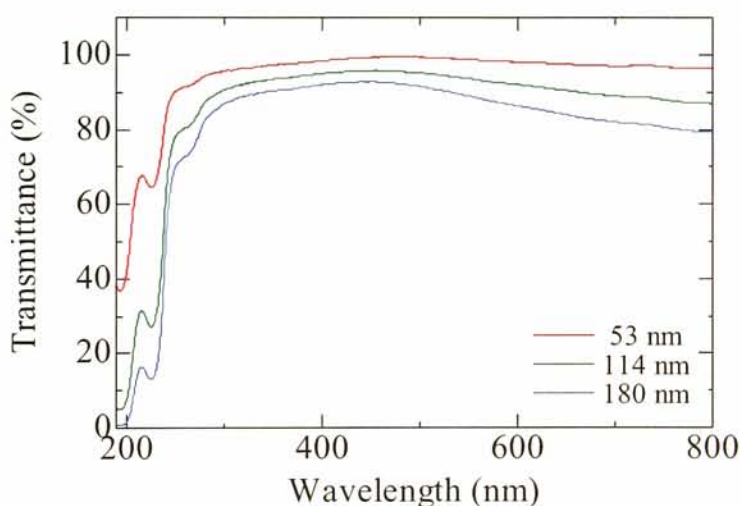


図 4.5 PEDOT:PSS 薄膜の透過スペクトル

4.2.6 PEDOT:PSS 薄膜の表面構造

図 4.6 は超音波噴霧法により作製した PEDOT:PSS 薄膜と、スピコート法により作製した一般的な PEDOT:PSS 薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。超音波噴霧法により作製した PEDOT:PSS 薄膜は、表面にミストの粒子が並んで揮発した際のものと思われる粒状の形状が見て取れるが、全体として高い表面平坦性を有しており、スピコート法で作製した PEDOT:PSS 薄膜よりも小さな RMS 粗さを示した。

このように、膜厚の制御性の高さ、制御範囲の広さと合わせて、表面の平坦な薄膜が得られることは、デ

バイス応用に不可欠であり、これらの点からも超音波噴霧法による薄膜形成が従来のスピコート法と比較しても、同等以上の性能を発揮しうることが分かる。

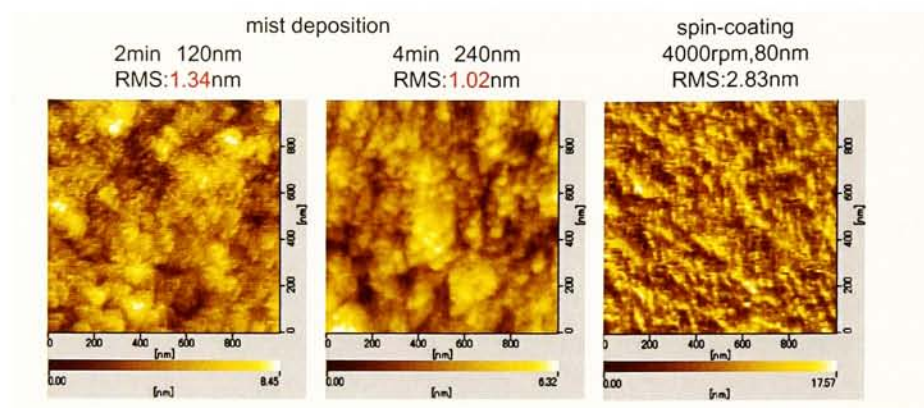


図 4.6 PEDOT:PSS 薄膜の原子間力顕微鏡像

4.2.7 メタルマスクによるパターンニング

超音波噴霧法では、メタルマスクを用いてパターンニングを行うことが可能である。メタルマスクでパターンニングを行うことは、フォトリソグラフィーを用いずに電極などのパターンを形成できるため、デバイス応用上優位な技術となる。ところが、酸化物半導体などの CVD プロセスの場合、メタルマスクを用いることによる段差が、ミスト流の流れを大きく変化させるため、ミストへの熱の伝達が一定でなくなり、反応プロセスが均一に起こりにくくなるので、結果としてメタルマスクの境界付近と、そうでない部分との間に膜厚の不均一を生じてしまう。すなわち、リソグラフィーレスであることと、膜厚が均質な膜を得ることを同時に実現することは難しい。しかしながら、有機材料を用いた場合、前述のように堆積によって薄膜が形成されるため、メタルマスクの境界付近でも膜厚の不均一を生じることはほとんどなく、メタルマスク下への回り込みもほとんどないため、急峻なエッジを有するパターンニングがメタルマスクを用いるだけで簡易に行えるのである。

図 4.7 はメタルマスクによりパターンニングを行った PEDOT:PSS 薄膜の電子顕微鏡像と SWLI 像およびそのヘイトプロファイルである。図から、100 μm 間隔のリングドット電極が形成されていることが分かる。これらの電極は十分に絶縁されているだけでなく、そのエッジも十分に急峻であることから、リソグラフィーと同等のパターンニングが行えたといえる。メタルマスクの精度に依るが、10 μm 程度まではパターンニングが可能であると考えられる。

4.3 まとめ

本章では、超音波噴霧法による有機薄膜形成について述べた。超音波噴霧法によって水分散系の PEDOT:PSS 薄膜を作製すると、従来のスピコート法と遜色ない電気特性、光学特性を有するだけでなく、高い平坦性とメタルマスクによるパターンニングなどの加工性をも併せ持つことを示した。また、有機溶媒を用いた有機半導体材料も同様に薄膜形成可能であるものの、溶液の反応性などいくつかの点に注意し

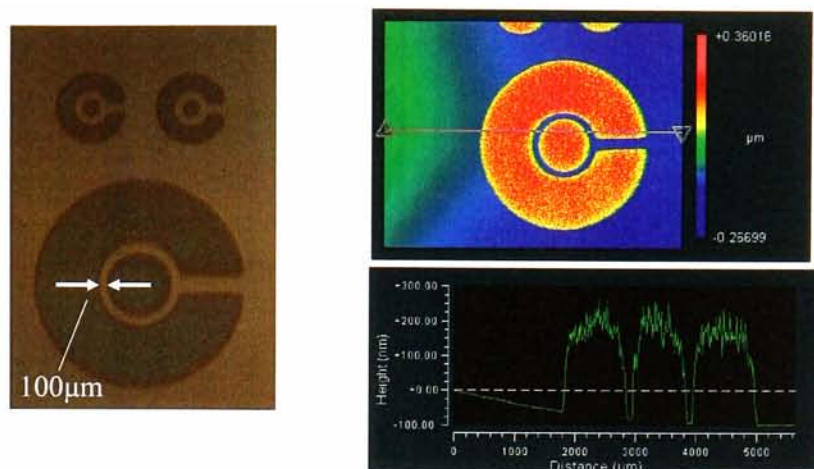


図 4.7 メタルマスクによりパターニングした PEDOT:PSS 薄膜

なければならないことをあることを述べた。

参考文献

4. 1) Y. Ohta and M. Furutani: *Pol. Acad. Sci.* **11** (1991) 43.
4. 2) A. Hirano, C. Pernot, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano, and I. Akasaki: *Phys. Status Solidi A* **188** (2001) 293.
4. 3) M. Razeghi: *Proc. IEEE* **90** (2002) 1006.
4. 4) M. Razeghi and A. Rogalski: *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7433.
4. 5) T. Saito, T. Hitora, H. Ishihara, M. Matsuoka, H. Hitora, H. Kawai, I. Saito, and H. Yamaguchi: *Metrologia* **46** (2009) S272.
4. 6) H. Endo, M. Kikuchi, M. Ashioi, Y. Kashiwaba, K. Hane, and Y. Kashiwaba: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 054502.
4. 7) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466.
4. 8) Y. Koide, M. Liao, and J. Alvarez: *Diamond Relat. Mater.* **15** (2006) 1962.
4. 9) Z. Ji, J. Du, J. Fan, and W. Wang: *Opt. Mater.* **28** (2006) 415.
- 4.10) Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 031912.
- 4.11) T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 7217.
- 4.12) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 011202.
- 4.13) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 011605.
- 4.14) K. Miyata, D. L. Dreifus, and K. Kobashi: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 480.
- 4.15) S. Kiruchmeyer and K. Reuter: *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 2077.

- 4.16) M. Nakano, A. Tsukazaki, R. Y. Gunji, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 142113.
- 4.17) R. Y. Gunji, M. Nakano, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 012104.
- 4.18) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 123309.
- 4.19) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: Appl. Phys. Express **1** (2008) 121201.
- 4.20) 小檜山 光信: 光学薄膜の基礎理論 (オプトロニクス社, 2006)
- 4.21) L. A. A. Pettersson, S. Ghosh, and O. Inganäs: Org. Electron. **3** (2002) 143.
- 4.22) R. H. Fowler: Phys. Rev. **38** (1931) 45.

第 5 章

有機薄膜太陽電池ならびに各種デバイスへの応用

5.1 はじめに

本章では、超音波噴霧法によって作製した薄膜を有機薄膜太陽電池などへのデバイスに応用することについて述べる。まず、有機薄膜太陽電池について述べ、その後、超音波噴霧法のみで作製できる紫外線検出器について述べる。最後に、さらなるデバイスへの応用の可能性について述べる。

5.2 超音波噴霧法による有機薄膜太陽電池の作製

有機薄膜太陽電池構造を図 5.1 に示す。これは一般的に用いられているバルクヘテロ構造であり、材料系も一般的なものである。

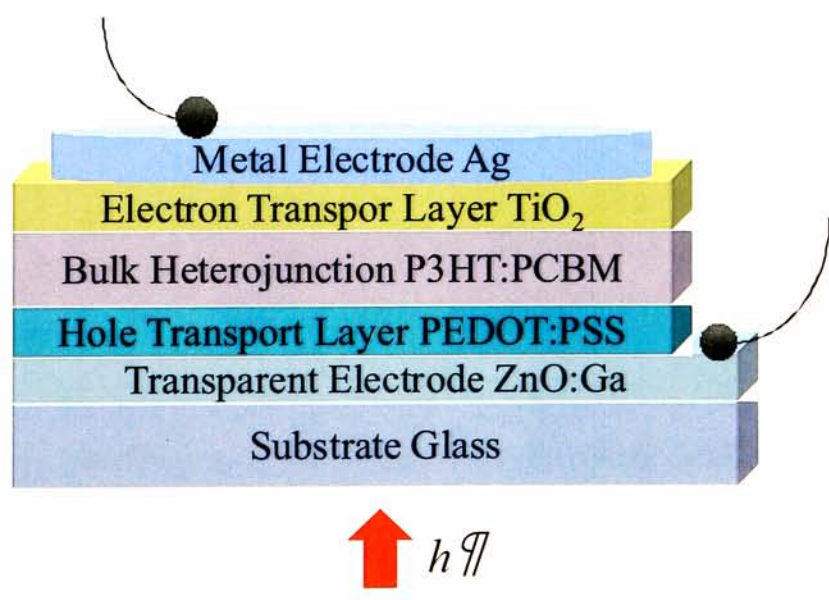


図 5.1 有機薄膜太陽電池の構造

5.2.1 作製条件

超音波噴霧法により作製した、透明導電性酸化物層、PEDOT:PSS 層、P3HT:PCBM 層は、それぞれ最適化された条件とする。詳細は表 5.1，表 5.2，表 5.3 に示すとおりである。また、比較の為に、各層を最適化されたスピンコート法で作製したものを用意した。

表 5.1 ZnO:Ga 薄膜作製の条件

Zn Source	Zn(C ₅ H ₈ O ₂) ₂ 0.020 M
Dopant	Ga(C ₅ H ₈ O ₂) ₃ 0~0.003M
Solvent	Methanol + H ₂ O (9:1)
Carrier Gas	N ₂ 3 L/min
Dilution Gas	N ₂ 2 L/min
Scan Speed	1.875 mm/min
Substrate	Glass 25 × 25 mm ²
Substrate Temperature	200 ~ °C
Nozzle Temperature	100 °C

表 5.2 PEDOT:PSS 薄膜作製の条件

Source	PEDOT:PSS (Clevious PH510)
Solvent	H ₂ O
Dopant	Dymetylsulfoxide
Carrier Gas	N ₂ 2 L/min
Dilution Gas	N ₂ 2 L/min
Scan Speed	1.5~15 mm/min
Substrate	Glass 25 × 25 mm ²
Substrate Temperature	100 ~ °C
Nozzle Temperature	80 °C

5.2.2 有機薄膜太陽電池の評価方法

有機薄膜太陽電池の評価には、規格化された疑似太陽光を用いた。

5.2.3 透明導電性薄膜の差異

図 5.2 は、透明導電性酸化物層をそれぞれ超音波噴霧法とスパッタ法により成膜した有機薄膜太陽電池の $J-V$ 特性である。酸化亜鉛を利用したデバイスでは、短絡電流密度 J_{SC} が 4.31 mA/cm² と低い値

表 5.3 P3HT:PCBM 薄膜作製の条件

Source	PEDOT:PSS (Clevious PH510)
Solvent	H ₂ O
Dopant	Dymetylsulfoxide
Carrier Gas	N ₂ 2 L/min
Dilution Gas	N ₂ 2 L/min
Scan Speed	1.5～15 mm/min
Substrate	Glass 25 × 25 mm ²
Substrate Temperature	100 ～ °C
Nozzle Temperature	80 °C

となり、エネルギー変換効率 (PCE) も 1.00% にとどまった。これは、酸化亜鉛の膜質や電気抵抗率に由来する性能低下も考えられるものの、ITO とのバンドギャップの違いが大きく影響していると考えられる。酸化亜鉛はカソードとしてではなくアノードとして利用する逆型構造などが提案されており、構造を最適化することで性能の向上につながる可能性もある。

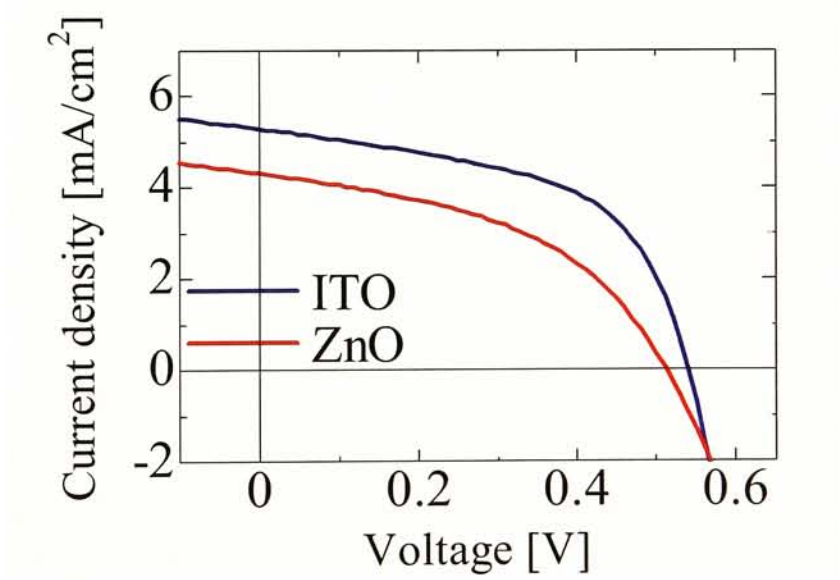


図 5.2 有機薄膜太陽電池の透明導電性酸化物層の成膜方法の違いによる特性の差異

5.2.4 PEDOT:PSS 層の差異

図 5.2 は、PEDOT:PSS 層をそれぞれ超音波噴霧法とスピンコート法により成膜した有機薄膜太陽電池の $J - V$ 特性である。開放電圧 V_{OC} は受光層の材料によって決まるとされ、いずれのデバイスも 0.54

Vであった。また、フィルファクター (FF) も 0.54 程度でほぼ同等の値であったが、P EDOT:PSS 層を超音波噴霧法で作製することで、 J_{SC} が 4.66 mA/cm^2 から 5.28 mA/cm^2 へと 1 割程度増加し、その結果、PCE が 1.27% から 1.55% へと向上した。これは、超音波噴霧法で成膜した PEDOT:PSS 層の表面がスピンコートによって成膜したものに比べ、半分以上の RMS 粗さであったことが、その上へ P3HT:PCBM 層を作製する際に、良質な成膜を助けるだけでなく、良質な界面を形成し、電荷分離を効率的に行えるようになったためと考えられる。

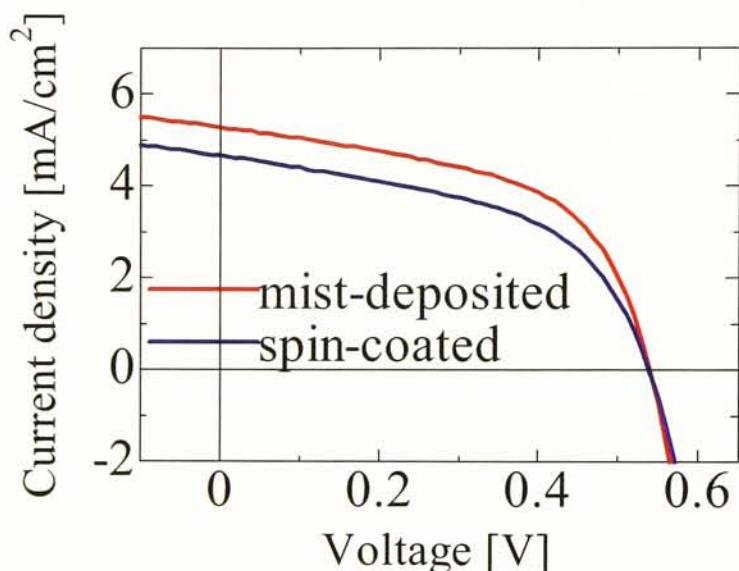


図 5.3 有機薄膜太陽電池の PEDOT:PSS 層の成膜方法の違いによる特性の差異

5.2.5 P3HT:PCBM 層の差異

P3HT:PCBM 層の差異を比較するため、ITO 基板上に PEDOT:PSS をスピンコートで成膜し、その上に P3HT:PCBM 層を超音波噴霧ならびにスピンコートで作製したデバイスを用意した。図 5.4 が示すように、超音波噴霧法で作製することで、 J_{SC} が 5.95 mA/cm^2 と大きく向上したものの FF が 0.42 へと悪化し、結果的に PCE は 1.34% とわずかに向上した。超音波噴霧法により J_{SC} が向上したのは、PEDOT:PSS 層の場合と同様の傾向にあり、超音波噴霧法により良質な膜が形成されることを示唆している。一方、FF の低下は、P3HT と PCBM の組成比が成膜時に変化してしまったことや、バルクヘテロ内の P3HT と PCBM の構造がスピンコートの場合と異なっていることなどが考えられ、界面や層内の状態について、さらに評価することが必要である。しかしながら、全体として性能は向上しており、FF の低下を防ぐことでさらなる高効率化も可能であると考えられる。

このように超音波噴霧法により作製した層を有するデバイスは、従来のスピンコート法と比べ、短絡電流密度 J_{SC} が大きく向上した。このことは、超音波噴霧法が大面積化や高生産性のみならず、高効率化にも大きな可能性のあるプロセスであり、広く貢献することが期待される。また現段階では TiO_x および Al 電極はそれぞれスピンコーティング法、真空蒸着法で成膜したが、 TiO_x は超音波噴霧法での成膜をすでに

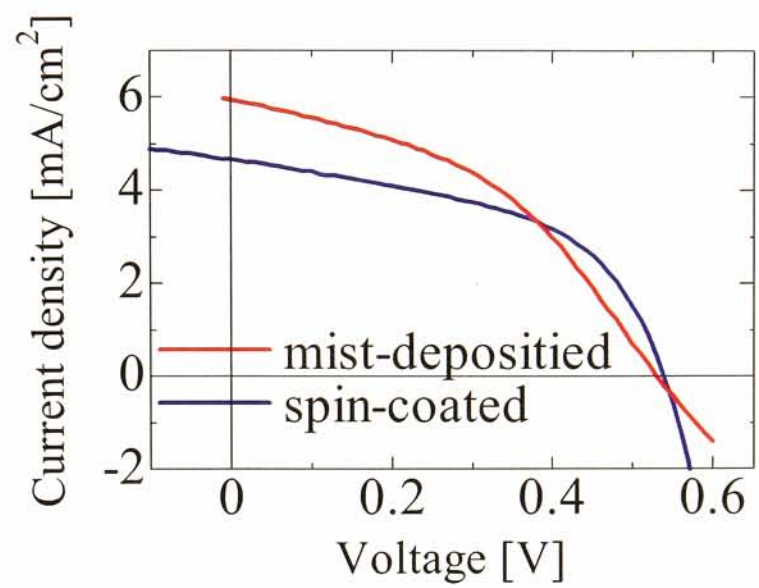


図 5.4 有機薄膜太陽電池の P3HT:PCBM 層の成膜方法の違いによる特性の差異

達成しており, Al 電極はナノ粒子の応用等により非真空中で成膜可能と考えられることから, 将来的にはガラス基板上に非真空中の単一プロセスで一貫したデバイス作製が可能になりうると考えている.

5.3 紫外線検出器への応用

5.3.1 構造と作製方法

図 5.5 に紫外線検出器の構造を示す。この構造は全ての層を超音波噴霧法で作製可能である。図 5.6 および図 5.7 は ZnMgO 層の透過スペクトルであり、原料溶液中の Mg 含有量を調節することで、膜中の Mg 含有量が増加し、バンドギャップが変化するため吸収端を調整可能である。これを用いると、検出する紫外光の波長を選択できる紫外線検出器が作製可能である。

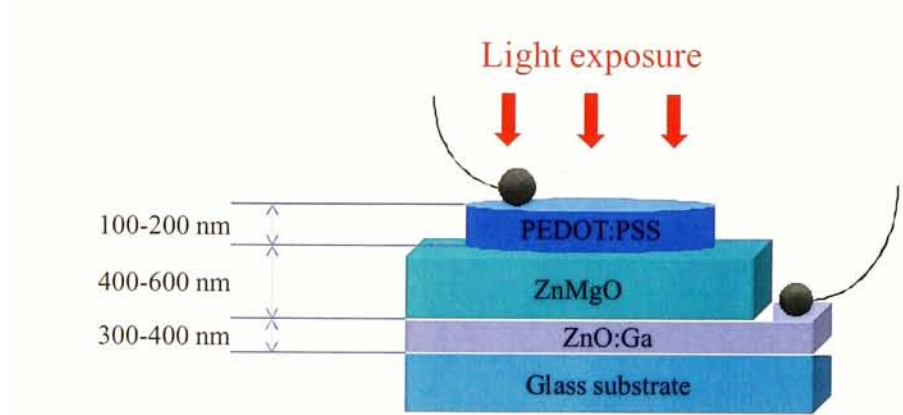


図 5.5 紫外線検出器の構造

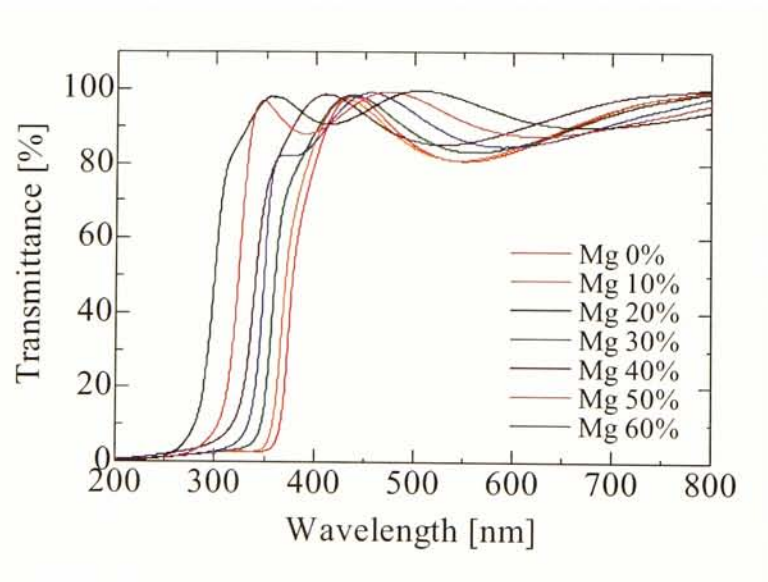


図 5.6 ZnMgO 薄膜の透過スペクトル

それぞれの層の成膜条件は表 5.4，表 5.5，表 5.6 に示すとおりである。

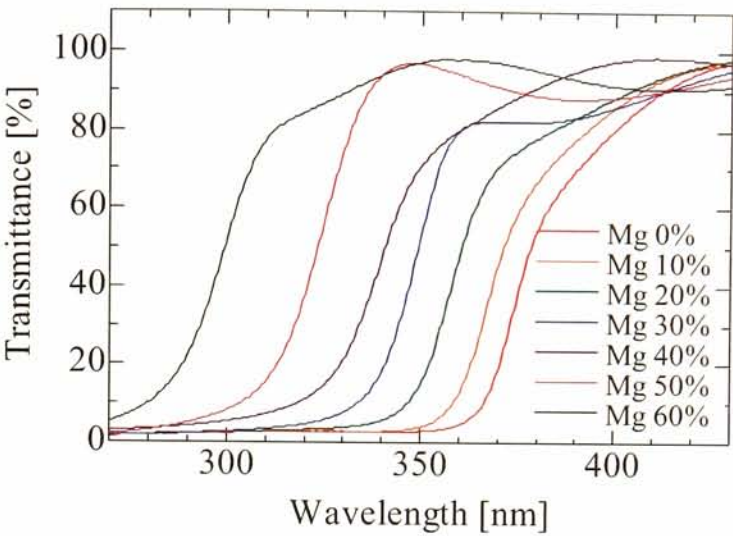


図 5.7 ZnMgO 薄膜の吸収端付近の透過スペクトル

表 5.4 ZnO:Ga 薄膜作製の条件

Zn Source	$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ 0.020 M
Dopant	$\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ 0~0.003M
Solvent	Methanol + H_2O (9:1)
Carrier Gas	N_2 3 L/min
Dilution Gas	N_2 2 L/min
Scan Speed	1.875 mm/min
Substrate	Glass $25 \times 25 \text{ mm}^2$
Substrate Temperature	$200 \sim ^\circ\text{C}$
Nozzle Temperature	$100 ^\circ\text{C}$

表 5.5 ZnMgO 薄膜作製の条件

In Source	$\text{In}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ 0.020 M
Dopant	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 0.002M
Solvent	Methanol + H_2O + HCl (90:9:1)
Carrier Gas	N_2 3 L/min
Dilution Gas	N_2 2 L/min
Scan Speed	5.0 mm/min
Substrate	Glass $25 \times 25 \text{ mm}^2$
Substrate Temperature	$300 \sim ^\circ\text{C}$
Nozzle Temperature	$100 ^\circ\text{C}$

表 5.6 PEDOT:PSS 薄膜作製の条件

Source	PEDOT:PSS (Clevious PH510)
Solvent	H ₂ O
Dopant	Dymetylsulfoxide
Carrier Gas	N ₂ 2 L/min
Dilution Gas	N ₂ 2 L/min
Scan Speed	1.5～15 mm/min
Substrate	Glass 25 × 25 mm ²
Substrate Temperature	100 ～ °C
Nozzle Temperature	80 °C

5.3.2 紫外線検出器の特性

図 5.8 は、作製した紫外線検出器の分光感度特性である。作製した紫外線検出器は、PEDOT:PSS を透過し、ZnMgO で吸収される領域で高い感度を持つ。可視光領域との感度比は 10^3 であり、高い感度があることが分かる。

図 5.9 は、外部量子効率を示し、最大で波長 250nm のとき 36% であった。これらの特性は、単結晶基板を用いて MBE 法で作製したデバイスと同水準の値であり、大気圧下でも容易にこれらのデバイスを実現できたことが分かる。

図 5.10 には、PEDOT:PSS および ZnMgO 薄膜の透過スペクトルと、超音波検出器の外部量子効率と外部量子効率 100% の線を示してある。感度を持つ領域とその効率の高さが見て取れる。

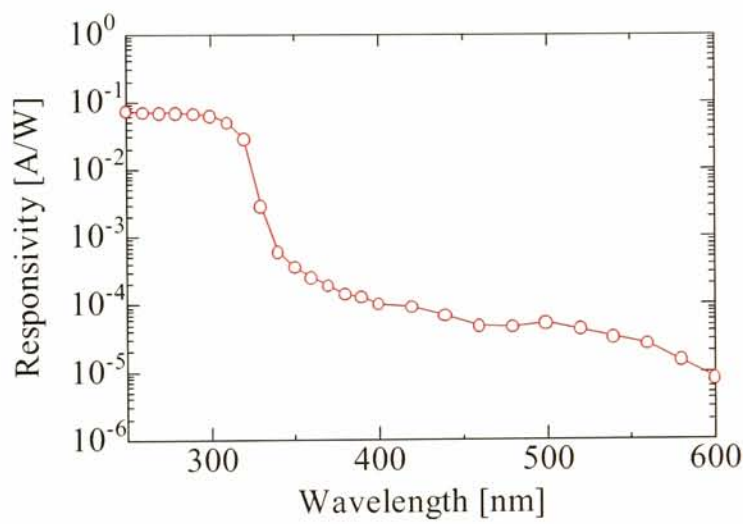


図 5.8 紫外線検出器の分光感度特性

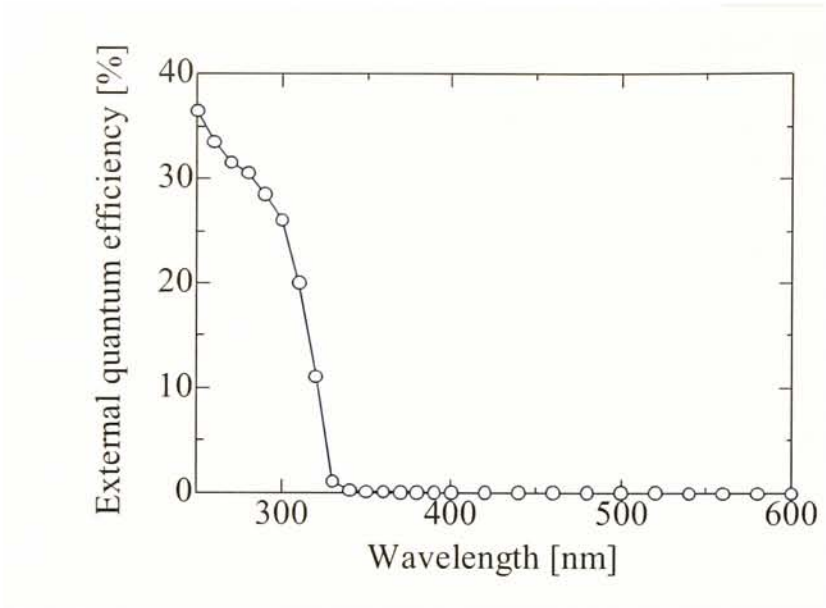


図 5.9 紫外線検出器の外部量子効率

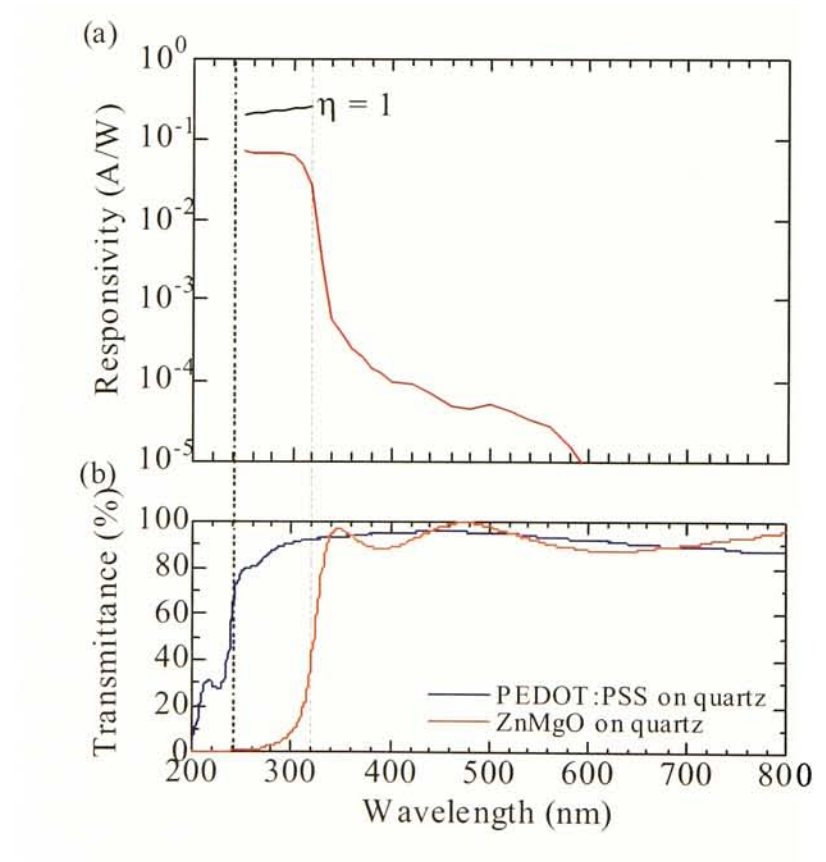


図 5.10 紫外線検出器の外部量子効率波長依存性と、ZnMgO, PEDOT:PSS 薄膜の透過スペクトル

5.4 まとめ

超音波噴霧法により形成した透明導電性酸化物と、有機半導体薄膜を利用して、有機薄膜太陽電池を作製した。超音波噴霧法により有機半導体層を形成した有機薄膜太陽電池は、従来の手法と比べ性能の高いデバイスであることが明らかとなった。有機・無機を問わない材料の選択性があることなどから、さらなる高効率化の可能性があるといえる。

また、超音波噴霧法のみにより作製可能なデバイスの一例として、UV センサーを作製し、非真空の単一プロセスのみで、低価格に高性能なデバイスが作製可能であることを示した。

参考文献

5. 1) E. G. Villora, K. Shimamura, K. Kitamura, and K. Aoki: Appl. Phys. Lett. **88** (2008) 5768.
5. 2) T. Oshima, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita: Thin Solid Films **516** (2008) 5768.
5. 3) A. L. Jaromin and D. D. Edwards: J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 2573.
5. 4) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 070202.
5. 5) O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittemer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck: J. Appl. Phys. **85** (1999) 3222.

第 6 章

結論

6.1 はじめに

本研究では、エネルギー問題を解決する方法の 1 つとして期待される有機薄膜太陽電池と、省エネルギーで高生産性、低コスト、高品質を兼ね備えた成膜手法である超音波噴霧法に焦点をあてた。これらを組み合わせることで、有機薄膜太陽電池の効率を向上させながら、同時に生産コストの低下や生産性の向上を実現できれば、非常に有益なものとなる。

以下、本研究で得られた知見を章ごとに分割して述べる。

6.2 本研究で得られた知見

超音波噴霧法による透明導電酸化物薄膜の作製

超音波噴霧法により ZnO, ITO 薄膜を作製した。いずれの薄膜も高い電気伝導性と可視光透過性を併せ持ち、デバイス応用に十分足る性能の透明導電膜であった。

また、原料溶液の状態や材料の熱分解のプロセスとともに CVD による酸化物の成膜メカニズムを明らかにした。

超音波噴霧法による有機半導体薄膜の作製

超音波噴霧法により透明導電性高分子である PEDOT:PSS の成膜を可能とした。従来のスピンコート法と同等以上の性能のある薄膜を作製し、超音波噴霧法が有機材料に幅広く適用できる可能性があることを示した。

また、超音波噴霧法により作製した薄膜の表面が平坦性が高いということだけでなく、リソグラフィーレスでパターンニングが可能となるなど、超音波噴霧法により薄膜形成することの特長を示した。

有機溶媒を用いた材料系についても、同様に薄膜形成可能であることを示したが、材料溶液の反応性や、材料の選択によっては、成膜時に悪影響を及ぼすことがあることを示した。

有機薄膜太陽電池への応用

超音波噴霧法により形成した透明導電性酸化物と、有機半導体薄膜を利用して、有機薄膜太陽電池を作製した。超音波噴霧法により有機半導体層を形成した有機薄膜太陽電池は、従来の手法と比べ性能の高いデバイスであることが明らかとなった。有機・無機を問わない材料の選択性があることなどから、さらなる高効率化の可能性があると見える。

超音波噴霧法による派生効果として

超音波噴霧法のみにより作製可能なデバイスの一例として、UV センサーを作製し、非真空の単一プロセスのみで、低価格に高性能なデバイスが作製可能であることを示した。

有機 EL などを含めて、幅広いデバイスへの応用可能性を含めて、超音波噴霧法による様々な派生効果があることを述べた。

6.3 今後の期待

超音波噴霧法により、高効率の有機薄膜太陽電池が作製できたものの、最適化されていない種々のパラメータがあることは、さらなる高効率化へ課題が残ったといえる。

また、有機薄膜太陽電池は、半導体材料や構造も含めて、未だ研究段階であり、それらを含めた有機薄膜太陽電池全体の発展が望まれる。その上で、超音波噴霧法を含めた、有機薄膜太陽電池全体の技術がエネルギー問題への一つの解決案となればと思う。

謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科 藤田静雄教授に御指導の下で行われました。藤田教授には、本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、不備不足の無い研究の提供と、常に的確な助言をして頂いただけでなく、研究者としての姿勢、心構えについてもご指導を頂きました。また、国内外を問わず、大学・企業の垣根を越えて、様々な方々との交流や議論の機会を与えてくださりました。ここに心より厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院工学研究科 高岡義寛教授、ならびに京都大学大学院工学研究科 須田淳准教授には、副指導教官として、本研究の全体的な方針に関して的確にご指導頂き、また、折に触れて適切なお助言を頂くだけでなく、ご審査を賜りましたことに深謝致します。

京都大学大学院 工学研究科 川上養一教授、船戸充准教授、ならびに岡本晃一特命准教授 (現 九州大学先導物質化学研究所 准教授) には、多様な御意見を頂き、研究を進めるにあたり、貴重なものとなりました。深く感謝申し上げます。

成均館大学 金湘祐 教授には、G-COE 海外派遣プログラムの受入者として、韓国訪問の際に研究室見学や研究会を企画してくださるだけでなく、大学内の他の研究室の設備見学や議論の場を手配して頂きました。短い期間ではありましたが、大変貴重な経験となりました。金先生の研究室の学生にも大変お世話になりました。併せて御礼申し上げます。

京都大学 エネルギー理工学研究所の吉川暹教授には、超音波噴霧法を高く評価して頂き、有機薄膜太陽電池への応用に関して、適切なお助言を頂きました。また、評価装置等の研究環境を提供いただいたことに心よりの感謝を申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 金田昭男特定助教、小島一信特定助教には、研究者としての高い志を持ち、それを体現することの大切さを教えて頂きました。研究室が違っても声を掛けてくださり、気に掛け

て頂きました。深く感謝致します。

京都工芸繊維大学の山雄健史助教、旧博士研究員の亀谷圭介様、呂建国様、森山匠様には研究室の先輩として数多くの御助言をいただきました。厚謝致します。

知的クラスターの香取重尊様には、修士課程のころから、幅広い御助言をいただきました。また、諸般の相談事も親身になって聞いていただき、的確なアドバイスをしていただきました。深く御礼申し上げます。

また、元藤田研究室 博士課程 川原村敏幸様、西中浩之様、大島孝仁様、鎌田雄大様、修士課程 篠原大輔様には、同じ研究室の先輩として、研究に関する活発な論考だけでなく、研究生活全般において大変お世話になりました。卒業後も、学会や個人的にお会いできる機会に深く議論が出来るのは大変貴重です。心より感謝致します。

修士課程同期であった騎馬啓嗣君には、互いに切磋琢磨し、様々な議論や相談の相手となって頂きました。研究以外においても関わる事が多く、楽しく有意義な時間を送ることが出来ました。また、修士課程に在籍していた奥野剛也君、亀山直季君、野村太一君、福井裕君には、日頃から楽しく接していただき、楽しい時を過ごすことが出来ました。有難うございました。

博士課程在学中の朴今春さん、李三東君、金子健太郎君、修士課程在学中の井川拓人君、伊藤大師君、赤岩和明君、原田大資君、学士課程の鈴木規央君、柴山健次君はそれぞれが自立して研究を行っており、学生が主導である藤田研究室を支えてくれました。研究会や居室で深く熱意ある議論が出来たことは大変意義深いことでした。

中原有紀子さん、富浦節子さん、吉本晴美さんには事務的な仕事をサポートしていただきました。資材の発注や出張の処理などの事務的な面において多大なるサポートをしていただきました。他にも先生方とは違った幾多の御助言をいただき、心から感謝致します。

ローム記念館の研究員室を共同で使用している、電子工学専攻 電子材料物性工学分野、都市環境工学専攻 環境創造工学講座、物質エネルギー化学専攻 融合物質エネルギー化学分野、材料化学専攻 ナノマテリアル分野、建築学専攻 建築創造工学講座、化学工学専攻 科学システム工学講座の皆さんとは、一緒に食事をする機会も多く、専攻の垣根を越えた非常に有用な御意見を気軽に交わすことができ、貴重な時間を過ごすことができました。感佩致しております。また、ローム記念館の山内均様、松田良子様には快適な居

室環境を提供頂くだけでなく、四季を感じることもできる様々なものを頂きました。大変有難うございました。

限られた紙面では挙げきれませんが、多くの方々の協力のお陰で、大学院生活を送ることができ、ここに博士論文をまとめることが出来ました。全ての方々に最大限の感謝の意を表し、謝辞の結びとさせていただきます。

業績一覧

本人授与賞

1. 平成 22 年度京都大学 VBL 若手研究助成報告会 学生賞
 “超音波噴霧ミストデポジション法による大面積有機薄膜太陽電池の作製”
 平成 22 年度 VBL 研究助成成果報告会, 京都大学 (2011 年 7 月 22 日)

学術論文, 国際会議論文

1. 香取重尊, 池之上卓己, 平林克彦, 神原浩久, 栗原隆, 藤田静雄
 “有機ホウ素ポリマーの二光子吸収型多層光メモリへの応用”
 材料 **59** (2010) 694–698.
2. Takumi Ikenoue, Naoki Kameyama, and Shizuo Fujita
 “Fabrication of PEDOT:PSS/ ZnMgO Schottky-type ultraviolet sensors on glass substrates with solution-based mist deposition technique and hard-mask patterning”
 Physica Status Solidi (c) **8** (2011) 613–615.
3. Jinchun Piao, Shigetaka Katori, Takumi Ikenoue, and Shizuo Fujita
 “Ultrasonic spray- assisted solution-based vapor-deposition of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) thin films”
 Japanese Journal of Applied Physics **50** (2011) 020204 (3 pages).
4. Takumi Ikenoue and Shizuo Fujita
 “Fabrication of conducting poly(3,4-ethylene- dioxythiophene): poly(styrenesulfonate) thin films by ultrasonic spray-assisted mist deposition method”
 Thin Solid Films (印刷中, online 公開済).
5. Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Yutaka Fukui, Hiroyuki Nishinaka, Takumi Ikenoue, and Taichi Nomura
 “Mist deposition technique as a green chemical route for synthesizing oxide and organic thin films”
 Materials Research Society Symposium Proceedings **1220** (2010) BB04–06.
6. Takumi Ikenoue and Shizuo Fujita
 “Thin film formation of transparent conductive oxides by solution-based mist deposition

method toward hybrid device applications”

Materials Research Society Symposium Proceedings (印刷中).

7. Jinchun Piao, Shigetaka Katori, Takumi Ikenoue and Shizuo Fujita

“Fabrication of organic small molecular thin films based on ultrasonic spray-assisted vapor-deposition method”

Materials Research Society Symposium Proceedings (印刷中).

8. Takumi Ikenoue and Shizuo Fujita

“Fabrication of organic polymer solar cells by a novel solution-based vapor-like mist deposition method”

Materials Research Society Symposium Proceedings (投稿中).

9. 池之上卓己, 藤田静雄

“超音波噴霧法による透明導電膜および有機薄膜太陽電池の作製”
材料 (投稿中).

国際学会発表

1. Takashi Hikiyara* and Takumi Ikenoue

“Spectral decomposition of transient vector flow: duffing system and chaos”

8th. World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) and 5th. European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), Venice, Italy, June 30–July 5, (2008) MS038A-3 (Invited, Keynote)

2. Shizuo Fujita*, Takumi Ikenoue, Kentaro Kaneko, Naoki Kameyama, Takeya Okuno, and Taichi Nomura

“Mist deposition technique as a green chemical route for synthesizing oxide and organic thin films”

2009 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 30–December 4, (2009) BB4.6 (Oral)

3. Takumi Ikenoue* and Kentaro Kaneko

“Mist deposition technique as a green chemical route for synthesizing oxide and organic thin films”

Next Generation Photonics Symposium, Pasadena, U.S.A., February 24, (2010) (Oral)

4. Takumi Ikenoue*, Naoki Kameyama, and Shizuo Fujita

“Lithographyless mist deposition of PEDOT:PSS thin films and demonstration of UV sensors with Schottky contacts”

3rd GCOE International Symposium on Photonics and Electronics Science and Engineering, Kyoto, Japan, March 12, (2010) (Poster)

5. Takumi Ikenoue*, Naoki Kameyama, and Shizuo Fujita

* は登壇者を表す.

- “Hard-mask patterned mist deposition of PEDOT:PSS thin films and demonstration of ultraviolet sensors with the PEDOT:PSS/ZnMgO Schottky contacts”
37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010), Takamatsu, Japan, May 31–June 4, (2010) TuE4-5 (Oral)
6. Shizuo Fujita*, Takumi Ikenoue, Naoki Kameyama, and Takayoshi Oshima
“Ultraviolet photodetectors with novel oxide thin films”
52nd Electronic Materials Conference (EMC), Notre Dame, U.S.A., June 23–25, (2010) DD1 (Oral)
 7. Takumi Ikenoue*, Naoki Kameyama, and Shizuo Fujita
“Fabrication of PEDOT:PSS thin films by a novel ultrasonic spray assisted mist deposition technique”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), Kyoto, Japan, July 4–9, (2010) 6P-009 (Poster)
 8. Takumi Ikenoue*, Naoki Kameyama, and Shizuo Fujita
“Solution- and non-vacuum-based vapor deposition methods for oxides and organic materials”
10th International Meeting on Information Display (IMID 2010), Seoul, Korea, October 11–15, (2010) P2-100 (Poster)
 9. Takumi Ikenoue* and Shizuo Fujita
“Mist deposition technique: a novel vapor-deposition method based on solution processes for conductive polymers and organic materials toward device applications”
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010 Pacifichem), Honolulu, U.S.A., December 15–20, (2010) Symposium # 233-127 (Oral)
 10. Takumi Ikenoue*, Naoki Kameyama, and Shizuo Fujita
“Demonstration of tunable ultraviolet sensors with PEDOT:PSS/ZnMgO Schottky contacts fabricated by all mist-deposition method”
38th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2011), Berlin, Germany, May 22–26, (2011) P5.72 (Poster)
 11. Shizuo Fujita*, Kentaro Kaneko, Takayoshi Oshima, Hiroshi Ito, Takumi Ikenoue, and Takuto Igawa
“Growth, characterization, and device applications of various oxide semiconductors”
15th International Conference on II-VI Compounds (II-VI 2011), Mayan Riviera, Mexico, August 21–26, (2011) Thu-Inv11 (Oral, Invited)
 12. Shizuo Fujita*, Takumi Ikenoue, Kentaro Kaneko, Hiroshi Ito, Takuto Igawa, Jinchun Piao, Sam-Dong Lee, and Shigetaka Katori
“Solution-source vapor-phase synthesis of oxide and organic thin films”
IUPAC 7th International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis (NMS 2011), Shanghai, China, October 16–21, (2011) IL21 (Oral, Invited)
 13. Shizuo Fujita*, Kentaro Kaneko, Takumi Ikenoue, Hiroshi Ito, Jinchun Piao, Sam-Dong Lee, and Shigetaka Katori

“Solution-based vapor deposition of oxide and organic thin films”

2nd International Conference on Green & Sustainable Chemistry (ICGSC 2011), Singapore, November 14–16, (2011) Session K (Oral, Invited)

14. Takumi Ikenoue* and Shizuo Fujita

“Thin film formation of transparent conductive oxides and organic materials by solution-based mist deposition method toward hybrid device applications”

2011 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28–December 2, (2011) S2.5 (Oral)

15. Shizuo Fujita*, Kentaro Kaneko, Takumi Ikenoue, Hiroshi Ito, Takuto Igawa, Jinchun Piao, Sam-Dong Lee, and Shigetaka Katori

“Solution-based vapor deposition of green materials: oxides and organic thin films and nano-materials”

2011 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28–December 2, (2011) D7.1 (Oral, Invited)

16. Takumi Ikenoue* and Shizuo Fujita

“Fabrication of organic polymer solar cells by a novel solution-based vapor-like mist deposition method”

2011 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28–December 2, (2011) H8.4 (Oral)

17. Jinchun Piao, Shigetaka Katori, Takumi Ikenoue, and Shizuo Fujita

“Ultrasonic spray-assisted solution-based vapor-deposition of functional thin films and their applications”

2011 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, U.S.A., November 28–December 2, (2011) S6.19 (Poster)

国内学会，研究会発表

1. Takashi Hikihara and Takumi Ikenoue*

“Spectral decomposition of phase space related to chaotic sea in Duffing system”

2007 年 電子情報通信学会 総合大会，名城大学 (2007 年 3 月 20–23 日) A-2-40

2. 池之上卓己*, 香取重尊, 藤田静雄, 神原浩久, 平林克彦, 栗原隆

“有機ホウ素ポリマーを用いた二光子吸収型光メモリ装置”

電子情報通信学会 機構デバイス研究会，玉川大学 (2008 年 12 月 19 日) EMD2008-109

3. 池之上卓己*, 香取重尊, 藤田静雄, 神原浩久, 平林克彦, 栗原隆

“有機ホウ素ポリマーを用いた二光子吸収型光メモリ導波路”

2009 年春期 第 56 回 応用物理学関係連合講演会，筑波大学 (2009 年 3 月 30 日–4 月 2 日) 30p-ZW-9

4. 西中浩之, 池之上卓己*, 藤田静雄

“超音波噴霧ミストデポジション法による PEDOT/PSS 薄膜の作製”

2009 年春季 第 56 回 応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日) 2a-W-9

5. 池之上卓己*, 亀山直季, 藤田静雄

“超音波噴霧ミストデポジション法による PEDOT/PSS 薄膜の作製と酸化物半導体フォトディテクタへの応用”

2009 年秋季 第 70 回 応用物理学学会学術講演会, 富山大学 (2009 年 9 月 8-11 日) 9p-J-2.

6. 池之上卓己*, 藤田静雄

“超音波噴霧ミストデポジション法による PEDOT/PSS 薄膜の作製と評価”

2010 年春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演, 東海大学 (2010 年 3 月 17-20 日) 17p-ZE-1.

7. 池之上卓己*, 李在衡, 佐川尚, 増田喜男, 吉川暹, 藤田静雄

“非真空気相プロセスによる有機太陽電池作製に向けた検討”

2010 年秋季 第 71 回 応用物理学学会学術講演会, 長崎大学 (2010 年 9 月 14-17 日) 15p-R-11.

解説

1. 藤田静雄, 池之上卓己

“PEDOT の材料物性とデバイス応用”

サイエンス & テクノロジー株式会社, (印刷中).

研究費獲得

1. 京都大学光電子理工学グローバル COE 博士課程学生研究助成 (平成 22 年度)
2. 京都大学ベンチャービジネスラボラトリ若手研究助成 (平成 22 年度)

特許

1. 池之上卓己, 藤田静雄, 他

“太陽電池および太陽電池の製造方法”

出願番号 2010-246866

京都大学大学院 工学研究科

2012 年 3 月

